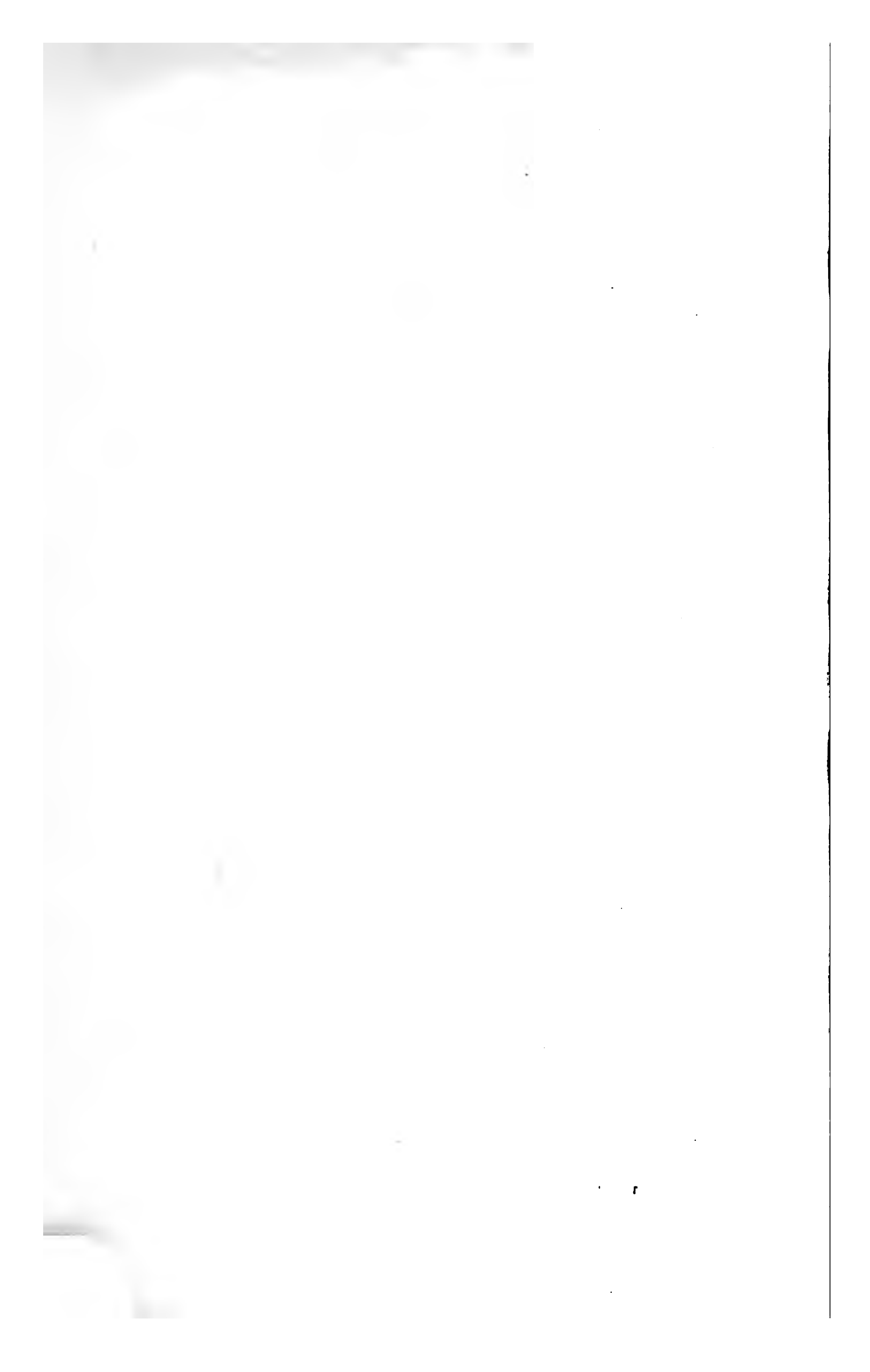

SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868





ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXXXIX.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1866.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXIII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1866.

Inhaltsanzeige des CXXXIX. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXIX. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

Fünfte Abhandlung.

Ueber Amidobenzoësäure und Amidodracylsäure;

von *F. Beilstein* und *P. Geitner*.

Die Isomerie der Nitrobenzoësäure und Nitrodracylsäure beruht auf der verschiedenen Stellung der in diesen Säuren enthaltenen Untersalpetersäure. Um für die Beurtheilung dieser Verhältnisse neues Material zu gewinnen, haben wir das Verhalten der Reductionsproducte obiger Säuren gegen Brom untersucht und dabei die bemerkenswerthe Thatsache gefunden, dafs die Natur des durch Brom vertretbaren Wasserstoffs in beiden Isomeren eine völlig verschiedene ist. Während nämlich die Amidobenzoësäure beim Behandeln mit Brom sofort in eine *dreifach*-gebromte Säure übergeht, liefert die isomere Amidodracylsäure in diesem Fall nur ein *zweifach*-gebromtes Substitutionsproduct.

1. *Dibrom-Amidodracylsäure*, $C_7H_3Br_2(NH_2)O_2$.

Brom wirkt auf Amidodracylsäure sehr lebhaft ein. Um die Bildung harziger Nebenproducte zu vermeiden, darf man

aber nur *Bromwasser* in eine angesäuerte Lösung von Amidodracylsäure giefsen. Jeder Tropfen flüssiges Brom bildet einen schwarzen Fleck, der nur schwierig zu entfernen ist. Die ganze Operation läfst sich, von der Nitrodracylsäure ausgehend, auf folgende Weise bequem und in der kürzesten Zeit ausführen. Nitrodracylsäure wird mit dem doppelten Gewicht Zinn und etwas rauchender Salzsäure reducirt. Die filtrirte Lösung, welche im Falle eines grofsen Ueberschusses an Salzsäure zunächst im Wasserbade eingedampft wird, versetzt man mit überschüssiger Sodalösung und digerirt den Niederschlag einige Stunden lang auf dem Wasserbade, um das niedergefallene amidodracylsaure Zinn vollständig zu zerlegen. Das alkalische Filtrat säuert man an und versetzt so lange mit Bromwasser, als noch ein Niederschlag entsteht, und bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Brom gelb gefärbt ist und nach Brom riecht. Der Niederschlag ist ein Gemenge von *Dibrom-Amidodracylsäure* und *Tribromanilin.* Durch Behandeln mit Ammoniak löst sich erstere mit Hinterlassung des Tribromanilins auf. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man die Dibrom-Amidodracylsäure durch Salzsäure und krystallisirt sie nach dem Waschen und Trocknen aus Alkohol um. Wegen der vollkommenen Unlöslichkeit dieser Säure lassen sich die Mutterlaugen von der Darstellung der Amidodracylsäure sehr vortheilhaft auf Dibrom-Amidodracylsäure verarbeiten. — Zur Analyse wurde die wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte Substanz bei 120° getrocknet.

1) 0,1795 Grm. gaben 0,1863 CO_2 und 0,0304 H_2O.

2) 0,1808 Grm. gaben 0,1857 CO_2 und 0,0385 H_2O.

3) 0,195 Grm. gaben 0,249 Grm. AgBr.

	Berechnet		Gefunden		
			1)	2)	3)
C_7	84	28,5	28,3	28,0	—
H_5	5	1,7	1,8	2,4	—
Br_2	160	54,2	—	—	54,3
N	14	4,7	—	—	—
O_2	32	10,9	—	—	—
	295	100,0.			

Dibrom-Amidodracylsäure scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung in schönen glänzenden bräunlich gefärbten Nadeln aus. Sie ist in Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich. Beim Erhitzen bis auf ihren Schmelzpunkt zersetzt sie sich. Die basischen Eigenschaften der Amidodracylsäure sind natürlich durch den Eintritt der zwei Atome Brom völlig aufgehoben. Der Körper ist eine starke einbasische Säure und bildet meistens gut krystallisirte Salze.

Das *Natriumsalz*, $C_7H_4Br_2NO_2Na + 5\,H_2O$, durch Lösen der freien Säure in kohlensaurem Natron erhalten, bildet schöne seideglänzende Nadeln, die an der Luft verwittern.

0,5897 Grm. des zwischen Fliefspapier abgepresten Salzes verloren bei 150° 0,1267 H_2O und gaben 0,1027 $NaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
$5\,H_2O$	22,1	21,4.
$C_7H_4Br_2NO_2Na$	7,2 Na	7,2.

Das *Ammoniumsalz*, $C_7H_4Br_2NO_2(NH_4) + 2\,H_2O$, durch Abdampfen einer Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak erhalten, bildet garbenförmig vereinigte Nadeln, welche ihr Krystallwasser schon über Schwefelsäure verlieren.

0,243 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0251 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
$2\,H_2O$	10,34	10,38.

Das *Baryumsalz*, $2(C_7H_4Br_2NO_2)\,Ba + 4\,H_2O$, fiel als ein bräunlicher Niederschlag beim Versetzen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum heraus. Es ist in heifsem

Wasser sehr schwer löslich, in kaltem fast unlöslich. Aus der heifs gesättigten Lösung schieden sich lange haarförmige Krystalle ab.

0,4018 Grm. verloren bei 160° 0,0415 H_2O und gaben 0,1148 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
$(C_7H_4Br_2NO_2)_2$	—	—
Ba	18,9	18,7.
4 H_2O	9,0	10,7.

Das *Calciumsalz*, $2(C_7H_4Br_2NO_2)Ca + 5\,H_2O$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

0,2810 Grm. verloren 0,0365 H_2O und gaben 0,0575 $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
2 $(C_7H_4Br_2NO_2)$	—	—
Ca	6,4	6,9.
5 H_2O	12,5	12,9.

Das *Magnesiumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich. Es gleicht dem Calciumsalze. — Das *Zinksalz* ist ein weifser flockiger Niederschlag, das *Kupfersalz* ein weifser, das *Silbersalz* ein weifser Niederschlag, der sich am Licht schwärzt.

Natriumamalgam wirkt auf Dibrom-Amidodracylsäure leicht ein und bildet wieder Amidodracylsäure.

2. *Dibromdracylsäure*, $C_7H_4Br_2O_2$.

Leitet man durch eine siedende alkoholische Lösung von Dibrom-Amidodracylsäure einen Strom s. g. salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure), so tritt sofort eine Gasentwickelung ein. Nach beendeter Zersetzung verdampft man die Flüssigkeit im Wasserbade, verwandelt den Rückstand in ein Baryumsalz und zerlegt das wiederholt umkrystallisirte Salz durch Salzsäure. Zur Analyse wurde die Säure umsublimirt und bei 130° getrocknet.

1) 0,3371 Grm. gaben 0,3674 CO_2 und 0,0585 H_2O.

2) 0,1627 Grm. gaben 0,1820 CO_2 und 0,0317 H_2O.

3) 0,2140 Grm. gaben 0,2420 CO_2 und 0,0422 H_2O.

	Berechnet		Gefunden 1)	2)	3)
C_7	84	30,0	30,5	30,5	30,7
H_4	4	1,4	1,9	2,2	2,2
Br_2	160	57,1	—	—	—
O_2	32	11,4	—	—	—
	280	100,0.			

Wie meistens in diesem Fall hängt der Dibromdracylsäure von der Art ihrer Darstellung her eine kleine Menge anderer Zersetzungsproducte an, von denen wir die uns zu Gebote stehende Quantität dieser Säure nicht völlig zu befreien vermochten. Namentlich sind es Nitroverbindungen, welche der Dibromdracylsäure beigemengt sind, welche sich dadurch erkennen lassen, dafs selbst die wiederholt umsublimirte Säure sich in Ammoniak mit gelber Farbe löst. Daher der Ueberschufs im Kohlenstoff bei den Analysen und ein entsprechender Verlust an Brom.

Dibromdracylsäure schmilzt bei 209⁰ und sublimirt in blendend weifsen Nadeln. Sie ist in Wasser sehr schwer, aber in Alkohol so leicht löslich, dafs wir sie zur Reinigung nicht daraus umkrystallisiren konnten.

Das *Natriumsalz*, $C_7H_3Br_2O_2Na + H_2O$, bildet lange, schön seideglänzende Nadeln.

0,3425 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 160⁰ 0,019 H_2O und gaben 0,0800 Na_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
$C_7H_3Br_2O_2$	—	—
Na	7,6	8,0.
H_2O	5,6	5,5.

Das *Baryumsalz*, $2(C_7H_3Br_2O_2)Ba + 4H_2O$, läfst sich durch Fällen darstellen. Besser ist es, die Säure mit kohlensaurem Baryum zu sättigen. Die rohe nitrohaltige Säure liefert ein in gelben Blättchen krystallisirendes Salz, aus der

sublimirten Säure erhält man es aber in weifsen glänzenden Nadeln.

0,5071 Grm. gaben 0,048 H_2O und 0,1546 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
$2(C_7H_3Br_2O_2)$	—	—
Ba	19,6	19,6.
$4H_2O$	9,4	9,5.

Das *Calciumsalz*, $2(C_7H_3Br_2O_2)Ca + 6H_2O$, bildet baumförmig gruppirte Krystalle. Ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

0,2765 Grm. verloren 0,0411 H_2O und gaben 0,054 $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
$2(C_7H_3Br_2O_2)$	—	—
Ca	6,6	6,8.
$6H_2O$	14,8	15,3.

Durch Natriumamalgam wird Dibromdracylsäure in *Benzoësäure* umgewandelt.

3. *Tribrom-Amidobenzoësäure*, $C_7H_4Br_3NO_2$.

Brom wirkt auf trockene Amidobenzoësäure sehr heftig ein; die Einwirkung wird defshalb genau in derselben Weise vorgenommen, wie oben bei der Dibrom-Amidodracylsäure angegeben. Der erhaltene Niederschlag ist auch hier ein Gemenge der Tribromsäure und Tribromanilin. Durch Ammoniak werden diese beiden getrennt. Die durch Salzsäure aus der ammoniakalischen Lösung gefällte Säure wird zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Da die Tribrom-Amidobenzoësäure in Wasser etwas löslich ist, so ist es zweckmäfsig, die Mutterlaugen von der Darstellung und Reinigung dieser Säure einzudampfen. Man erhält dadurch noch mehr von dieser Säure. — Bei der Unlöslichkeit der Dibrom-Amidodracylsäure finden die Filtrate der letzteren keine Verwendung.

1) 0,293 Grm. der bei 150° getrockneten Säure gaben 0,2412 CO_2 und 0,0364 H_2O.

2) 0,2359 Grm. gaben 8 CC. Stickstoff bei 12° und 754 Millim.

3) 0,3257 Grm. gaben 0,4945 AgBr.

	Berechnet		Gefunden		
			1)	2)	3)
C_7	84	22,5	22,5	—	—
H_4	4	1,1	1,4	—	—
Br_3	240	64,2	—	—	64,6
N	14	3,7	—	3,9	—
O_2	32	8,5	—	—	—
	374	100,0.			

Tribrom-Amidobenzoësäure ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich, wenig in kaltem. Aus der wässerigen Lösung scheidet sie sich in glänzenden, weifsen, büschelförmig vereinigten Nadeln aus. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 169° und bräunt sich dabei. Trocken destillirt zerfällt sie zum gröfsten Theil in Kohlensäure und Tribromanilin.

Das *Natriumsalz*, $C_7H_3Br_3NO_2Na + 4H_2O$, schied sich nach achttägigem Stehen aus einer concentrirten Lösung in farblosen, dicken, durchsichtigen Tafeln aus.

0,4616 Grm. verloren bei 160° 0,0738 H_2O und gaben 0,707 Na_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
$C_7H_3Br_3NO_2Na$		
Na	5,8	5,9.
$4H_2O$	15,3	15,9.

Das *Baryumsalz*, $2(C_7H_3Br_3NO_2)Ba + 6H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösungen bräunen sich etwas beim Eindampfen. Nach längerem Stehen schieden sich silberglänzende Blättchen ab.

0,582 Grm. verloren bei 160° 0,061 H_2O und gaben 0,1385 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
$2(C_7H_3Br_3NO_2)Ba$		
Ba	15,5	15,6.
$6H_2O$	10,9	10,5.

4. *Salpetersaure Tribrom-Diazobenzoësäure.*

Tribrom-Amidobenzoësäure wird in siedender alkoholischer Lösung durch salpetrige Säure nicht so zersetzt, wie Dibrom-Amidodracylsäure. Es war dabei keine Gasentwickelung wahrnehmbar, auch schien die Hauptmenge der Säure gar nicht von der salpetrigen Säure angegriffen worden zu sein. Es stimmt dieses mit der Beobachtung von Griefs*) überein, der gefunden hat, dafs auch *Tribromanilin* von salpetriger Säure in alkoholischer Lösung nicht angegriffen wird.

Leitet man in eine kochende *wässerige* Lösung von Tribrom-Amidobenzoësäure salpetrige Säure, so entweicht bald Stickgas und es scheidet sich ein braunes Harz aus.

Trägt man Tribrom-Amidobenzoësäure in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure ein, so löst sie sich unter Erwärmung darin auf. Um alle Substanz völlig zu zersetzen, wurde die Flüssigkeit einige Male aufgekocht und dann in kaltes Wasser gegossen. Sehr bald schieden sich nadelförmige Krystalle aus, die in Wasser sehr leicht, aber in Salpetersäure wenig löslich waren. Sie wurden defshalb zur Reinigung in Wasser gelöst und durch Salpetersäure ausgefällt. Um sie von der anhängenden Salpetersäure zu befreien wurden sie auf Ziegelsteine gebracht, zwischen Fliefspapier abgeprefst und über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

1) 0,273 Grm. gaben 0,1822 CO_2 und 0,021 H_2O.

2) 0,1877 Grm. gaben 0,1297 CO_2 und 0,0185 H_2O.

3) 0,2502 Grm. gaben 21 CC. Stickstoff bei 20° und 753 Millim.

4) 0,1943 Grm. gaben 17 CC. Stickstoff bei 24° und 755,9 Millim.

5) 0,209 Grm. gaben 0,2643 AgBr.

6) 0,2652 Grm. gaben 0,332 AgBr.

---

*) Diese Annalen CXXI, 276.

	Berechnet		Gefunden					
			1)	2)	3)	4)	5)	6)
C_7	84	18,7	18,2	18,8	—	—	—	—
H_2	2	0,4	0,8	1,0	—	—	—	—
Br_3	240	53,6	—	—	—	—	53,7	53,3
N_3	42	9,4	—	—	9,3	9,7	—	—
O_5	80	17,9	—	—	—	—	—	—
	448	100,0.						

Obigem Körper kommt die rationelle Formel: $C_7HN_2Br_3O_2$. HNO_3 zu. Beim Uebergiefsen mit Sodalösung wird Kohlensäure ausgetrieben und es entsteht ein Niederschlag, der sich in mehr Soda löst und aus dieser Lösung durch Säuren gefällt wird. Die Flüssigkeit enthält dann Salpetersäure. Beim Uebergiefsen mit Ammoniak entweicht Stickgas, indessen, wie uns ein besonderer Versuch zeigt, nur $^2/_3$ des in der Verbindung enthaltenen Stickstoffs. Beim Erhitzen explodirt der Körper. Mit Wasser gekocht scheidet sich ein feiner brauner Niederschlag ab, während die Flüssigkeit gleichzeitig den Geruch nach Tribromanilin annimmt. Durch Behandeln mit Natriumamalgam geht die salpetersaure Tribrom-Diazobenzoësäure wieder in Benzoësäure über.

Versetzt man eine wässerige Lösung von salpetersaurer Tribrom-Diazobenzoësäure mit Bromwasser, so bildet sich ein rother Niederschlag, der sich durch Stehen noch vermehrt. Wahrscheinlich ist er eine den Griefs'schen Hyperbromiden analoge Verbindung. Der Körper scheint wenig beständig zu sein.

Aehnliche Verbindungen scheinen *Dibrom-Amidodracylsäure* und *Tribromanilin* zu liefern. Behandelt man diese Körper in gleicher Weise mit rauchender Salpetersäure, so werden sie zersetzt, denn durch Wasser wird nicht mehr

*) Diese Annalen CXXXV, 121.

die ursprüngliche Verbindung gefällt. Die Flüssigkeit bleibt klar, was darauf hindeutet, dafs die entstandenen Diazoverbindungen in Wasser löslich sind. Versetzt man diese Lösungen mit einem Alkali, so tritt eine Gasentwickelung ein. Durch Bromwasser wird daraus ein gelber Körper gefällt, welcher demjenigen ähnlich ist, den Bromwasser in einer Lösung von salpetersaurer Tribrom-Diazobenzoësäure bewirkt.

5. *Einwirkung von Brom auf die gebromten Amidosäuren.*

Um zu untersuchen, ob noch weitere Atome Wasserstoff sich in der Amidobenzoësäure durch Brom vertreten lassen, wurde *Tribrom-Amidobenzoësäure* mit trockenem Brom in einem zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Es wurde in der That ein neuer Körper gebildet, dessen Reindarstellung einstweilen noch nicht gelang. — Ganz andere Producte scheinen aber zu entstehen, wenn man *Tribrom-Amidobenzoësäure mit Brom und Wasser* in einem Rohr auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich, schon nach einstündigem Erhitzen, ein bedeutender Druck in derselben, es entwich Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure. Der Röhreninhalt wurde nach dem Waschen mit Ammoniak übergossen, wobei ein gelber, in Alkohol schwer löslicher Körper zurückblieb. Dieser Körper war nichts anderes als *Bromanil*, $C_6Br_4O_2$. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigte er alle Eigenschaften dieser Verbindung.

0,3238 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,1936 CO_2 und nur 0,0096 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	17,0	16,3
Br_4	320	75,5	—
O_2	32	7,5	—
	424	100,0.	

Die ammoniakalische, vom Bromanil abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Salzsäure einen Niederschlag, der auf dem Filter krapproth wurde. Der Körper war in Wasser unlöslich, aber in Alkohol sehr leicht löslich. — Aus den Mutterlaugen von der Darstellung der Tribrom-Amidobenzoësäure schied sich bei längerem Stehen ein rother Körper, der möglicherweise mit diesem identisch war.

Dibrom-Amidodracylsäure lieferte mit Brom und Wasser erhitzt ebenfalls Bromanil, neben einem schwarzen, nicht weiter untersuchten Körper. Am meisten Bromanil gab natürlich *Tribromanilin* beim Erhitzen mit wässerigem Brom.

Den gebromten Amidosäuren analoge *Chlor*verbindungen darzustellen ist uns nicht gelungen. Nach Gerland *) bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine heifse wässerige Lösung von Amidobenzoësäure Benzoësäure. Aus einer kalten angesäuerten Lösung von Amidobenzoësäure schlug sich auf Zusatz von Chlorwasser eine schwarze schmierige Masse nieder, die zu einer weiteren Untersuchung wenig einladend erschien. Amidodracylsäure verhielt sich gegen Chlorwasser eben so. — *Jod* wirkte auf die Amidosäuren nicht ein.

6. *Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Amidobenzoësäure und Amidodracylsäure.*

Trägt man *Amidobenzoësäure* in rauchende Salpetersäure ein, so entsteht eine sehr heftige Reaction, die sich bis zur Entzündung steigern kann. Sobald bei einem neuen Zusatz von Amidobenzoësäure keine besondere Wärmeentwickelung mehr wahrnehmbar war, wurde die Flüssigkeit im Wasser-

*) Diese Annalen XCI, 196.

bade erwärmt, wodurch eine neue stürmische Reaction hervorgerufen wurde. Aus der Flüssigkeit wurde nun durch Wasser nichts gefällt, bei einigem Stehen derselben schieden sich aber grofse Krystalle ab. Durch Eindampfen der salpetersauren Lösung wurde noch mehr von diesen Krystallen erhalten. Dieselben waren in Wasser sehr leicht löslich, konnten aber durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salpetersäure in grofsen, glasglänzenden Krystallen erhalten werden. Zur Analyse wurden die auf einem Ziegelstein von der anhängenden Salpetersäure befreiten Krystalle zerrieben, erst über Schwefelsäure und Kalk, zuletzt bei 100° getrocknet. Der Analyse zufolge waren die Krystalle *Trinitro-Oxybenzoësäure*, $C_7H_3(NO_2)_3O_3$, deren Bildung schon früher Griefs *) bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Diazo-Amidobenzoësäure beobachtet hatte.

1) 0,255 Grm. gaben 0,2907 CO_2 und 0,425 H_2O.

2) 0,1841 Grm. gaben 27,8 CC. Stickstoff bei 19,9° und 752,9 Mill.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
C_7	84	30,9	31,1	—
H_3	3	1,1	1,8	—
N_3	42	15,3	—	15,1
O_9	144	52,7	—	—
	273	100,0.		

Der Körper zeigte alle von Griefs angegebenen Eigenschaften. Durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryum wurde das in prachtvollen gelben Nadeln krystallisirende *Baryumsalz* gewonnen.

*) Diese Annalen CXVII, 29. — Gerland (diese Annalen LXXXVI, 150) erhielt *beim Kochen* von Amidobenzoësäure mit rauchender Salpetersäure Pikrinsäure. Dieselbe ist offenbar nur ein weiteres Zersetzungsproduct der zunächst gebildeten Trinitro-Oxybenzoësäure.

Amidodracylsäure wird mit gleicher Heftigkeit von rauchender Salpetersäure zersetzt. Verdampft nach beendeter Einwirkung die salpetersaure Flüssigkeit, so erhält man nur *Pikrinsäure.*

0,2628 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3045 CO_2 und 0,0447 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_6	84	31,4	31,6
H_3	3	1,3	1,9
N_3	42	17,8	—
O_7	112	49,5	—
	241	100,0.	

7. *Azodracylsäure.*

Nach Bilfinger *) ist die bei 100° getrocknete Azodracylsäure wasserfrei, während nach früheren Analysen **) dieser Säure darin noch ein halbes Molecül Wasser enthalten sein sollte. Es war uns auffallend, dafs trotz dieses Wassergehaltes die Analysen stets einen kleinen Verlust (0,1 pC.) an Wasserstoff ergaben. Gelegentlich einiger Versuche mit Azodracylsäure haben wir defshalb eine neue Analyse mit sorgfältig gereinigter Säure angestellt. Wir überzeugten uns hierbei, dafs die gelatinöse, dem gefällten Thonerdehydrat vollkommen ähnliche Azodracylsäure sehr schwer zu waschen ist und hartnäckig fremde Beimengungen zurückhält. Es wurde defshalb aus dieser Säure das schön krystallisirte Ammoniaksalz dargestellt und daraus die reine Säure gefällt. Nach Tage lang fortgesetztem Waschen wurde die Säure zuletzt bei 170° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

---

*) Diese Annalen CXXXV, 154.

**) Daselbst CXXXII, 144.

0,2318 Grm. gaben 0,5237 CO_2 und 0,0914 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	62,2	61,6
H_5	5	3,7	4,3
N	14	10,4	—
O_2	32	23,7	—
	135	100,0.	

Die Azodracylsäure unterscheidet sich daher in der That von der Azobenzoësäure durch den fehlenden Wassergehalt. Strecker vermuthet *), Azodracylsäure sei identisch mit Zinin's Azobenzoësäure aus *Desoxybenzoïn* **). Indessen so weit bis jetzt die Eigenschaften dieser letzteren bekannt sind, scheinen sie obige Ansicht nicht zu rechtfertigen. Zinin's Azobenzoësäure ist von gelblicher Farbe, ihr Pulver fast farblos. Azodracylsäure wird stets nur fleischfarben erhalten und giebt ein rothes Pulver. Nach Zinin geht seine Säure mit Salpetersäure in eine Nitroverbindung über, während Azodracylsäure der Wirkung der rauchenden Salpetersäure sehr hartnäckig widersteht. Behandelt man Azodracylsäure mit einem Gemische von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, so wird dieselbe zersetzt, Wasser scheidet aus der Lösung einen gelben Körper ab, der sich aus Wasser umkrystallisiren läfst. Gleichzeitig entweicht bei der Einwirkung eine grofse Menge Kohlensäure, so dafs wahrscheinlich der gelbe Körper ein tieferes Zersetzungsproduct der Azodracylsäure ist.

Die *Azodracylsäure* ist übrigens von grofser Beständigkeit. Man kann sie ohne Veränderung in einem Salzsäurestrome auf 250° erhitzen. Durch Kochen mit einem Gemenge von Salzsäure und chlorsaurem Kali wird sie nicht ange-

*) Diese Annalen CXXXV, 161.

**) Daselbst Suppl. III, 160.

griffen. — Salpetrige Säure wirkt auf die in siedendem Wasser suspendirte Säure nicht ein.

Azodracylsäure wurde mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Brom und etwas Wasser 5 Stunden lang auf 230° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich ein bedeutender Druck, es entwich viel Bromwasserstoff und *Kohlensäure*, was auf eine tiefere Zersetzung schliefsen läfst. Der krystallinische Röhreninhalt war nach dem Waschen unlöslich in Wasser und Säuren. In Alkalien löste sich ein Theil auf und die Lösung gab mit Säuren einen flockigen Niederschlag. In Alkohol war der Körper sehr schwerlöslich, die alkoholische Lösung schied aber nur bei starkem Eindampfen braune glänzende Nadeln aus. Die zweimal aus Alkohol umkrystallisirte Substanz wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

1) 0,3085 Grm. gaben 0,1709 CO_2 und 0,0236 H_2O.
2) 0,3131 Grm. gaben 0,177 CO_2 und 0,022 H_2O.
3) 0,274 Grm. gaben 6,7 CC. Stickstoff bei 6,2° und 755 Mill.
4) 0,2156 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,4069 AgBr.
5) 0,3825 Grm. gaben mit Natriumamalgam zerlegt 0,7223 AgBr.

Berechnet			Gefunden				
			1)	2)	3)	4)	5)
C_6	72	14,7	15,1	15,4	—	—	—
H_2	2	0,4	0,8	0,8	—	—	—
N	14	2,9	—	—	2,9	—	—
Br_5	400	82,0	—	—	—	80,8	80,3
	488	100,0.					

Die Zahlen kommen der Formel des *fünffach-gebromten Anilins* $C_6H_2Br_5N$ am Nächsten. Auch glauben wir bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf diese Substanz den Geruch von Anilin wahrgenommen zu haben. Denselben Körper direct aus Anilin darzustellen ist uns einstweilen nicht gelungen.

8. *Amidodracylsaure Salze.*

Wir benutzen die Gelegenheit, um anhangsweise einige Verbindungen der Amidodracylsäure zu beschreiben, mit denen wir im Laufe unserer Untersuchung bekannt wurden.

Schwefelsaure Amidodracylsäure, $2\,C_7H_7NO_2 . H_2SO_4$. — Durch Lösen von Amidodracylsäure in nicht zu viel Schwefelsäure. Aus der salzsauren Verbindung erhält man diesen Körper, wenn man das trockene Salz so lange tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst und erwärmt, als noch Salzsäure entweicht. Man bringt dann den Krystallbrei auf einen Ziegelstein und krystallisirt das trockene Salz aus schwefelsäurehaltigem Wasser um. Garbenförmig vereinigte Krystallbüschel, in heifsem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich. Das lufttrockene Salz verlor bei 115° nichts an Gewicht.

0,4752 Grm. gaben 0,300 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
SO_3	21,5	21,7.

Das *Baryumsalz*, $2(C_7H_6NO_2)Ba$, bildet kleine glänzende Blättchen und ist in Wasser leicht löslich.

0,3171 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,179 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	33,5	33,2.

Das *Kupfersalz* wurde erhalten durch Vermischen einer Lösung des Kalksalzes mit einer neutralen Lösung von essigsaurem Kupfer. Nach einiger Zeit schied sich ein körniger dunkelgrüner Niederschlag ab, der auf dem Filter dem gefällten Schwefelkupfer glich. Der Niederschlag war in Wasser unlöslich, löste sich aber leicht in Ammoniak und Essigsäure und auch etwas in essigsaurem Kupfer. — Das *Bleisalz* bildete blafsgelbe glasglänzende Krystalle.

Laboratorium in Göttingen.

Ueber die Rückbildung von Glycerin aus Trichlorhydrin;

von *Ed. Linnemann.*

Nachdem die Bildung des Trichlorhydrins aus Substanzen, welche sich ihrerseits nicht von Glycerin ableiten, ermittelt war, gewann die Frage : ob man aus Trichlorhydrin Glycerin erhalten könne, mit Rücksicht auf die Synthese des Glycerins, von Neuem Interesse.

Die zur Erledigung dieser Frage bis jetzt angestellten Versuche sind insoferne vergebens gewesen, als man nach dem Resultate derselben die Frage verneinen mufs. Obgleich diese Versuche in anderer Richtung vielleicht mit mehr Glück noch weiter fortgesetzt werden könnten, finde ich doch Anlafs, dieselben zur Zeit zu unterbrechen, und das bis jetzt erhaltene negative und spärliche Resultat mitzutheilen.

Zunächst mag erwähnt sein, dafs ich die Versuche, bei welchen, nach früheren Mittheilungen, aus Isopropyljodür und Monochlorpropylen Trichlorhydrin gebildet wird, wiederholt habe.

Bei Einwirkung von Chlor auf Isopropyljodür bilden sich neben Trichlorhydrin nicht unbedeutende Mengen anderer Substanzen. Das Resultat fällt etwas verschieden aus, je nachdem man bei Gegenwart von Wasser oder nicht, je nachdem man mit Chlorgas oder Salzsäure und chlorsaurem Kali arbeitet. Es bildet sich stets mehr oder weniger Isopropylchlorür, welches für sich mit Chlor zwar langsam, aber doch gechlorte Producte liefert, welche gegen 160° C. sieden. Es bilden sich unter 150° C. siedende Producte; dann über 180° unter Freiwerden von Jod siedende Antheile, und endlich solche, die unter Verkohlung über 200° C. sie-

den. Man erhält aus 100 Theilen Isopropyljodür etwa 50 Theile über 100° C. siedenden Productes. Davon wird bei wiederholter Destillation etwa die Hälfte als zwischen 150 und 160° siedend gewonnen und diese Fraction zeigt alle Eigenschaften des Trichlorhydrins.

Bei Wiederholung des Versuches über die Einwirkung des Chlors auf Monochlorpropylen wurde diefsmal ein vollkommen reines, bei + 23° C. siedendes Monochlorpropylen genommen. Während der Einwirkung des Chlors befand sich das flüchtige Chlorid in einem Kältegemisch; es entwickelten sich sehr kleine Mengen von Salzsäure. Nahezu $^{2}/_{3}$ des Productes ging zwischen 150 und 170° über. Es wurde in Fractionen zerlegt, welche bei der Analyse nachfolgenden Chlorgehalt aufwiesen.

I. Fraction (145 bis 155°) :

1) 0,1745 Grm. gaben 0,5110 AgCl.

2) 0,1735 Grm. gaben 0,5055 AgCl.

II. Fraction (155 bis 160°) :

1) 0,1765 Grm. gaben 0,5285 AgCl.

2) 0,1325 Grm. gaben 0,4000 AgCl.

III. Fraction (160 bis 170°) :

1) 0,1625 Grm. gaben 0,5170 AgCl.

	(145-155°)	(155-160°)	(160-170°)	berechnet $C_3H_5 . Cl_3$
1)	72,44	74,64	78,6	72,01.
2)	72,01	74,51		

Obgleich diese Analysen kein sehr günstiges Resultat aufweisen, mufs die zwischen 145 und 160° siedende Substanz dennoch als der Hauptmenge nach aus Trichlorhydrin bestehend angesehen werden, — da sie bei Destillation über Aetzkali fast reinen „zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycidäther" liefert. Hierbei findet etwas Verkohlung statt, indem die dem Trichlorhydrin beigemengte chlorreichere Verbindung zerstört wird.

Der zwischen 101 und 106° siedende Antheil des erhaltenen Glycidäthers ergab folgenden Chlorgehalt :

I. 0,1395 Grm. gaben 0,3610 AgCl.

II. 0,2015 Grm. gaben 0,5235 AgCl.

gefunden		berechnet $\Theta_3H_4.Cl_2$
1) 64,07	2) 64,04	63,96.

Dieser Antheil verbindet sich auch direct mit Brom zu einer bei 210 bis 215° siedenden Flüssigkeit, er ist demnach mit dem zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycidäther identisch.

Das zu nachfolgenden Versuchen gebrauchte Trichlorhydrin war aus Glycerin erhalten, sein Siedepunkt lag bei 145 bis 146° C.

Das Trichlorhydrin wirkt auf essigsaures Silber und Eisessig bei höherer Temperatur nicht ein, eben so wenig als auf die essigsauren Salze des Natrons und des Bleioxydes; auch wenn man es in höherer Temperatur mit den Oxyden des Calciums, des Bleies oder des Quecksilbers in Berührung läfst, wird es nicht verändert.

Es ist aus den Versuchen Reboul's bekannt, dafs das Trichlorhydrin durch Natriumäthylat oder alkoholische Kalilösung unter Bildung von Chlormetall in einen Glycidäther übergeht, und zwar zunächst in salzsauren Aethylglycidäther $\Theta_3H_4.\Theta_2H_5.\Theta Cl$. Später fand man dann, dafs dieser Aether durch Natriumäthylat abermals unter Bildung von Chlormetall angegriffen wird, und vermuthete hierbei die Bildung eines Diäthylglycidäthers $\Theta_3H_4, 2\,\Theta_2H_5\Theta$. Aus diesem Glycidäther hoffte ich ein Glycerinderivat zu gewinnen. Indessen ist mir die Darstellung des „Diäthylglycidäthers“ nicht gelungen.

Als ich nahezu 100 Grm. Trichlorhydrin mit 200 Grm. Aetzkali in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst zehn Stunden auf 100° C. erhitzt hatte, schieden sich auf Zusatz von Wasser etwa 45 Grm. eines farblosen laugenartig riechenden Oeles ab. Es ging fast vollständig zwischen 100 und 120°

über, schwamm auf Wasser, und war, wie aus der Analyse hervorging, ein Gemenge von „zweifach-chlorwasserstoffsaurem Glycidäther“ mit „äthylchlorwasserstoffsaurem Glycidäther“. Als ich dieses und das bei einer zweiten Operation erhaltene Gemenge beider Substanzen zwanzig Stunden im Wasserbade unter Luftdruck in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumäthylat sieden liefs, schieden sich allerdings abermals beträchtliche Mengen von Kochsalz aus, auf Zusatz von Wasser aber fiel kein Oel mehr aus. Alles aus dem Wasserbad Flüchtige wurde abdestillirt. Die rückständige Salzlösung enthielt keine organische Substanz mehr, aber auch aus dem Destillate konnte weder durch Zusatz von Wasser noch durch Destillation irgend eine eigenthümliche Substanz gewonnen werden, und doch verrieth der eigenthümliche Geruch des Alkohols die Gegenwart eines fremden Körpers. Ich vermuthete den von Liebermann erhaltenen, bei 72⁰ siedenden Propargyläthyläther vor mir zu haben, dessen Bildung aus „salzsaurem Glycidäther“ durch Salzsäureaustritt erklärbar wäre :

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_3H_4}\overset{Cl}{} \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O - HCl = \left.\begin{matrix}C_3H_3 \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O,$$

allein es gelang mir nicht, durch Zusatz von Silberlösung zu genannter alkoholischer Flüssigkeit die Silberverbindung dieses Aethers zu erhalten. Die Bildung des von Aronstein aus Acroleïnchlorid und Natriumäthylat erhaltenen, bei 140 bis 145⁰ siedenden „Diäthylglycidäthers“ konnte ich nicht beobachten.

Schliefslich habe ich das Verhalten des Trichlorhydrins gegen Silberoxyd geprüft und kann die Angabe Geuther's, „dafs hierbei kein Glycerin gebildet wird“, vollkommen bestätigen. Ich habe das bei dieser Einwirkung unter Abscheidung von Silber sich bildende Silbersalz etwas näher untersucht, und nach den Analysen darf angenommen werden,

dafs bei dieser unter Chlorentziehung stattfindenden Oxydation des Trichlorhydrins ein Gemenge von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure gebildet wird, von welchen die Ameisensäure dann wieder zerstört wird. 50 Grm. Trichlorhydrin wurden mit etwas mehr als 3 Mol. Silberoxyd, 6 Volumtheilen Wasser und 1 Volumtheil Weingeist 40 Stunden im Wasserbad erhitzt, der Weingeist abfiltrirt (er enthielt keine Spur Glycerin, wohl aber noch unzersetztes Trichlorhydrin und etwas Silbersalz), der getrocknete Rückstand mit siedendem Wasser behandelt und die Lösung eingedampft. Beim Erkalten der heifs bis zur Krystallisation eingedampften Lösung fiel ein flockig-krystallinisches Salz aus, welches unter dem Mikroscope betrachtet aus kleinen durchsichtigen Nadeln bestand. Beim Verdunsten der kalt gesättigten Lösung wurde dasselbe Salz in Warzen erhalten.

Die Analyse ergab, dafs dieses Salz in seiner Zusammensetzung zwischen dem essigsauren und propionsauren Silberoxyd steht und als Gemenge beider Salze betrachtet werden darf.

I. 0,7290 Grm. gaben 0,6090 AgCl.

II. 0,8505 Grm. gaben beim Glühen 0,5350 Ag.

III. 0,2480 Grm. gaben 0,1505 CO_2 und 0,0500 HO.

	Gefunden		Berechnet für :		
			$C_2H_3AgO_2$	Mittel	$C_3H_5AgO_2$
C	16,14	—	14,3	17,2	19,8
H	2,24	—	1,8	2,3	2,7
Ag	62,83	62,81	64,6	62,6	59,6.

Lemberg, den 15. März 1866.

Ueber die wichtigsten Orseilleflechten und ihre Chromogene;

von *O. Hesse.*

Seit einer Reihe von Jahren werden zur Orseillefabrikation vorzugsweise zwei Arten des Genus Roccella verwendet, welche in ungeheueren Quantitäten von der Westküste Südamerikas, von Afrika und Ostindien nach Europa gelangen, namentlich in Havre, Marseille und London importirt werden und von diesen Plätzen weiter ihren Weg in die Orseillefabriken nehmen. Man kann sich von der Importation dieser Rohmaterialien einen, wenn auch nur undeutlichen Begriff machen, wenn man erfahren mufs, dafs innerhalb weniger Tage in Havre allein circa 1½ Millionen Pfund Limaflechte anlangten.

Die Orseilleflechten werden im Handel und Wandel entweder nach den Exportplätzen benannt, oder nach den Colonien bezeichnet, in denen die Gewinnung der Flechte statthat; wir finden daher in den betreffenden Waarenkatalogen Lima, Valparaiso, Angola, Zanzibar, Mozambique, Benguela, Madagascar, Ceylon, Batavia und Cap vert verzeichnet. Es kam mir nun darauf an, diese Flechten näher kennen zu lernen, und obgleich mein Vorhaben nicht ganz in Erfüllung ging, indem ich nicht in den Besitz von Valparaiso, Benguela und Batavia gelangen konnte, so hat doch die Kenntnifsnahme der anderen erwähnten Flechten zu Resultaten geführt, die, wie ich glaube, von dem Gegenstand ein klares Bild geben.

Alle die von mir untersuchten Orseilleflechten sind entweder Roccella fuciformis (A c h a r i u s) mit bandförmigen, ziemlich verästelten, bis fufslangen Thallus und seitlich gestellten Apothecien, oder Roccella tinctoria (D e C a n d o l l e), welche einen pfriemenförmigen, stielrunden, wenig verzweigten

Thallus besitzt, auch seltener fructificirt als erstere Art. Rocc. fuciformis umfafst die Lima, Angola, Mozambique, Zanzibar und Ceylon, während zur Rocc. tinct. nur die Cap vert zu zählen ist, die vom Cap vert und den Cap verdischen Inseln versandt wird. Schunck und neuerdings Stenhouse bezeichnen die Angola mit Rocc. tinct. var. fuciformis, aber die Flechte ist von solcher Beschaffenheit, dafs man sie schwerlich für eine Varietät der Rocc. tinctoria halten kann.

Mehrere dieser Flechten sind schon untersucht worden. Schunck giebt an, dafs er mit Angola und Madagascar gearbeitet habe, und stellte daraus durch Behandlung mit kochendem Wasser die Erythrinsäure dar. Später untersuchte Stenhouse ebenfalls die Angola, aber es wollte diesem Chemiker nicht gelingen, ein Chromogen daraus zu gewinnen, das in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung der Erythrinsäure Schunck's durchaus gleichkomme. Stenhouse nannte seine Flechtensubstanz ebenfalls Erythrinsäure. Eine zweite Säure, die Alpha-Orsellsäure, fand Stenhouse in der Lima, und wieder eine andere Säure (Beta-Orsellsäure) in der Rocc. tinctoria vom Cap der guten Hoffnung.

Gerhardt und Andere sind der Meinung, beide Orsellsäuren möchten identisch sein, während Strecker die Beta-Orsellsäure in Verbindung mit dem Roccellinin treten läfst. Allerdings geht aus der Mittheilung von Stenhouse die Präexistenz der Beta-Orsellsäure in der Flechte nicht deutlich genug hervor, so dafs weitere Versuche darüber entscheiden müssen. Bezüglich der Lima, die ich mir wiederholt wie jede andere Flechte von verschiedenen Orten zu verschiedenen Zeiten verschaffte, habe ich zu erwähnen, dafs diese Flechte gar keine Alpha-Orsellsäure, sondern als Chromogen nur das gewöhnliche Erythrin enthält. Sie ist ziemlich gesucht, weil sie sich weit leichter verarbeiten läfst

als die anderen Flechten. Nach Stenhouse*) soll die Lima in der Gegend von Lima und Valparaiso gesammelt werden und defshalb mit der Valparaiso identisch sein, aber vor kurzer Zeit haben Menschutkin und Lamparter**) eine Valparaiso untersucht, in welcher sich angeblich kein Erythrin, sondern ein dem ähnlicher Körper, das Beta-Erythrin, vorfand. Ob die Flechte dieser beiden Chemiker in der That Valparaiso war oder nicht, sowie dafs dieselbe ebenfalls Rocc. fuciformis sei, wie v. Mohl behauptet, wird hoffentlich noch entschieden werden. Auf Grund zahlreicher Versuche bin ich nämlich zu dem Ausspruch berechtigt:

Von den bezeichneten beiden Roccellarten enthält die Rocc. fuciformis (Achar.) *nur Erythrin, während Rocc. tinctoria* (De Cand.) *als Chromogen die Lecanorsäure enthält.*

Lecanorsäure.

Die Darstellung der Lecanorsäure gelingt am Besten durch Behandlung der Flechte mit Aether, welcher, nach genügendem Contact mit der Flechte, bei der Destillation im Wasserbade einen grünlich-weifsen krystallinischen Rückstand in beträchtlicher Menge giebt. Man nimmt die Rohsubstanz in Kalkmilch auf, filtrirt, fällt die klare Lösung mit Schwefelsäure und löst den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag in heifsem Alkohol auf. Beim Erkalten des Alkohols scheidet sich die Säure in Prismen ab.

Weniger vortheilhaft ist die bekannte Extraction der Flechte mit Kalkmilch, weil die aus der basischen Lösung abgeschiedene gallertartige Säure hartnäckig einen gelbbraunen Farbstoff zurückhält, der nur durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol beseitigt werden kann.

---

*) Diese Annalen CXXV, 353.

**) Daselbst CXXXIV, 243.

In beiden Fällen hat man die gereinigte Säure mit einer zur Lösung der ganzen Masse ungenügenden Menge Aether zu behandeln, wodurch eine in Aether sich schwer lösende Substanz abgeschieden wird. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand nochmals in heifsem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die Lecanorsäure im reinen Zustande ab, die, bei 100° getrocknet, nach $C_{32}H_{14}O_{14}$ zusammengesetzt ist.

Es gaben nämlich :

0,241 Grm. Substanz 0,530 Grm. CO_2 und 0,0985 Grm. HO.

	Theorie		Versuch
C_{32}	192	60,37	59,97
H_{14}	14	4,40	4,54
O_{14}	112	35,23	—
	318	100,00.	

Schunck *) nimmt an, dafs die bei 100° C. nur kurze Zeit getrocknete Säure noch Wasser enthalte, das ihm kein Krystallwasser noch hygroscopische Feuchtigkeit zu sein scheine, da es mit grofser Hartnäckigkeit zurückgehalten werde, denn man könne die Substanz stundenlang einer Temperatur von 100° C. aussetzen, ehe sie dieses Wasser verliere. Nach diesem Chemiker soll fragliches Wasser die Rolle einer Base übernehmen. Für die nur kurze Zeit bei 100° C. getrocknete Substanz fand Schunck Zahlen, die annähernd mit der Formel $C_{32}H_{14}O_{14} + 2\,HO$ stimmen.

	Berechnet	Schunk		
C	57,18	56,38	56,24	56,43
H	4,76	4,62	4,72	4,82.

Die Lecanorsäure enthält nun in der That 2 Aequivalente Krystallwasser, welches bei gewöhnlicher Temperatur nicht

*) Diese Annalen LIV, 264.

im Exsiccator, jedoch leicht bei 100° C. entweicht. Es gaben bei dieser Temperatur von der vorher über Schwefelsäure getrockneten Substanz :

I. 0,267 Grm. 0,015 Grm. HO.
II. 0,249 Grm. 0,0145 Grm. HO.
III. 0,356 Grm. 0,0190 Grm. HO.

	$C_{32}H_{14}O_{14} + 2\,HO$	Gefunden		
		I.	II.	III.
2 HO	5,35	5,61	5,82	5,33.

Die Formel $C_{32}H_{14}O_{14}$ findet ihre Stütze in der Menge Kohlensäure, welche die Säure beim Kochen mit Barytwasser verliert. Schunck versuchte schon diese Methode, aber sie gab ihm keine bestimmten Resultate, wohl aus dem Grunde, weil er eine Säure anwendete, die mehr oder weniger schon in Orsellinsäure umgewandelt war. Ein anderer Grund könnte in dem Verhalten von Orcin zu Baryt in der Wärme zufolge de Luynes *) Angaben gesucht werden, wonach sich eine Verbindung von Baryt mit wechselnden Mengen Orcin abscheiden soll. Ich habe jedoch gefunden, dafs eine Lösung von Orcin in Barytwasser weder in verdünnter, noch in concentrirter Lösung beim Kochen gefällt wird, so dafs jene vermeintliche Verbindung „Orcin-Baryt", weil nicht existirend, das Resultat nicht beeinträchtigt.

Die Bestimmung der Kohlensäure wurde nach dem Verfahren von Lamparter **) ausgeführt, wobei man folgende Zahlen erzielte :

0,3835 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0,474 Grm. kohlensauren Baryt oder 123,59 pC.

Nach der Gleichung :

$$C_{32}H_{14}O_{14} + 2\,HO = 2\,C_2O_4 + 2\,C_{14}H_8O_4$$

werden 123,9 pC. kohlensaurer Baryt verlangt.

*) Diese Annalen CXXXVI, 72.

**) Daselbst CXXXIV, 255.

Die Lecanorsäure besitzt die Eigenschaften, wie sie Schunck angab; nur in der Löslichkeit in Aether stellte sich eine Differenz heraus, die nicht wohl durch die verschiedenen Temperaturen der Lösungen bedingt wird. Nach Schunck löst sich nämlich bei 15,5° C. 1 Theil Säure in 80 Theilen Aether, ich fand dagegen, dafs bei 20° C. nur 24 Theile Aether nöthig seien, um einen Theil Säure zu lösen. Die Lecanorsäure schmilzt bei 153° C. (corrigirt) zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich aber bald unter Kohlensäureentwickelung zersetzt. Wird die Säure in Barytwasser gelöst, durch die Lösung Kohlensäure geleitet, so erzielt man eine vollkommen neutral reagirende Lösung von lecanorsaurem Baryt, die sich längere Zeit, ohne Veränderung zu erleiden, hält, während ein Ueberschufs von Baryt bald Zersetzung zur Folge hat. In der Kohlensäure haben wir demnach ein Mittel zur Trennung der Lecanorsäure von Erythrin.

Kocht man eine wässerige Lösung von lecanorsaurem Baryt mit einem Ueberschufs von Baryt nur so lange, bis darin Salzsäure eben keinen gelatinösen Niederschlag mehr erzeugt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Orsellinsäure ab. Die Zersetzung erfolgt unter gleichzeitiger Bildung von kohlensaurem Baryt.

Beim Kochen mit Alkohol entsteht Orsellinsäureäther, sowie Orcin. Die Menge des Aethers betrug 57,6 pC.; verlangt werden nach der Gleichung :

$$C_{32}H_{14}O_{14} + C_4H_6O_2 = C_2O_4 + C_{14}H_8O_4 + C_{20}H_{12}O_8$$

61,6 pC. Die Differenz erklärt sich aus dem Umstand, dafs nebenbei in Folge des Wassergehaltes des Alkohols auch eine Zersetzung nach der Gleichung :

$$C_{32}H_{14}O_{14} + 2\,HO = C_2O_4 + \underset{\text{Orcin}}{C_{14}H_8O_4} + \underset{\text{Orsellinsäure}}{C_{16}H_8O_8}$$

in geringem Mafse statthat. Mit Amylalkohol erhitzt bildet die Säure aufser Orcin und Kohlensäure den Amyläther.

Brom wirkt lebhaft auf die Säure ein, und man erhält je nach den Umständen eine Dibromlecanorsäure oder eine noch höher bromirte Substanz.

Dibromlecanorsäure.

Die ätherische Lösung von Lecanorsäure wird so lange mit einer ätherischen Bromlösung in kleinen Portionen versetzt, bis das Brom nur schwierig absorbirt wird, der Aether verdunstet und der Rückstand nach dem Abwaschen mit Wasser wiederholt aus heifsem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrysallisirt.

0,250 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben mit Aetzkalk geglüht u. s. w. 0,200 Grm. AgBr.

	$C_{32}H_{12}Br_2O_{14}$	Gefunden
2 Br	33,62	34,04.

Die Dibromlecanorsäure bildet kleine weifse Prismen, unlöslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol und Aether als die Lecanorsäure. Die alkoholische sauer reagirende Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett, durch Chlorkalk blutroth gefärbt. Ammoniak und Barytwasser lösen die Säure leicht, Salzsäure scheidet sie daraus in weifsen Flocken ab. Mit Barytwasser im Ueberschufs gekocht entsteht aufser kohlensaurem Baryt und Brombaryum eine gelbe Substanz, welche das niederfallende Carbonat ausfärbt.

Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 179° C. (corrigirt) liegend gefunden, bei welcher Temperatur zugleich Kohlensäureentwickelung eintritt.

Tetrabromlecanorsäure.

Bringt man zur ätherischen Lecanorsäurelösung tropfenweise Brom, so erzeugt jeder Tropfen des letzteren die Fällung einer gelben Substanz. Man fährt so lange fort, Brom zuzusetzen, bis dasselbe nicht mehr absorbirt wird.

Bei der Verdunstung des Aethers bleibt ein harziger Rückstand, aus dem nach Beseitigung der Bromwasserstoffsäure mittelst Wasser durch verdünnten Alkohol eine krystallinische Substanz abgeschieden werden kann. Diese wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt bildet blafsgelbe Prismen, bei ungefähr 157° C. zu einer gelben Flüssigkeit schmelzend, löst sich leicht in Alkohol und Aether, Ammoniak und Barytwasser, und wird aus letzteren beiden Lösungen durch Salzsäure in Form eines gelblichen Oeles niedergeschlagen. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und verhält sich zu Eisenchlorid und Chlorkalk wie die ursprüngliche Substanz. Beim Kochen mit Barytwasser bildet sich Brombaryum, Baryumcarbonat und eine gelbe harzige Substanz.

0,210 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0,1335 Grm. kohlensauren Baryt *).

	$C_{32}H_{10}Br_4O_{14}$	Gefunden
2 $C_2Ba_2O_6$	62,16	63,57.

Erythrin.

Das Erythrin findet sich, wie oben angeführt wurde, in der bandförmigen Roccella vor. Es kann daraus am Vortheilhaftesten mit Kalkmilch nach dem Verfahren von Stenhouse **) abgeschieden werden, nur mufs man, bevor man zur Fällung der Substanz durch Salz- oder Schwefelsäure schreitet, sich durch einen Präliminarversuch die Ueberzeugung verschaffen, dafs durch Kohlensäure auch alles Chromogen gefällt werde. Wir finden nämlich bisweilen der fraglichen Flechte eine andere, der Rocc. tinct. sehr ähnliche Flechte

*) Das Carbonat liefs sich nicht ganz weifs brennen; es wurde defshalb der Baryt in das Sulfat übergeführt und aus diesem die Menge des kohlensauren Baryts abgeleitet.

**) Diese Annalen LXVIII, 57.

beigemengt *), deren Chromogen von Kohlensäure nicht gefällt wird, und dann könnte man nicht wohl Salz- oder Schwefelsäure gebrauchen, sondern müfste Kohlensäure zur Fällung anwenden, wie ich es früher schon gethan habe.

Bei der Verbrennung des bei 100° C. getrockneten Erythrins von verschiedenen Flechten wurde folgendes Resultat erhalten :

Angola : 0,2735 Grm. Substanz gaben 0,5705 Grm. CO_2 und 0,132 Grm. HO.

Zanzibar : 0,2225 Grm. Substanz gaben 0,466 Grm. CO_2 und 0,108 Grm. HO.

Madagascar : 0,2075 Grm. Substanz gaben 0,4315 Grm. CO_2 und 0,0975 Grm. HO.

Ceylon : 0,228 Grm. Substanz gaben 0,473 Grm. CO_2 und 0,1075 Grm. HO.

Lima : 0,230 Grm. Substanz gaben 0,479 Grm. CO_2 und 0,109 Grm. HO.

	$C_{40}H_{22}O_{20}$	Angola	Zanzibar	Madagascar	Ceylon	Lima
C	56,84	56,91	57,12	56,71	56,58	56,79
H	5,21	5,36	5,39	5,22	5,23	5,26
O	37,95	—	—	—	—	—
	100,00.					

Ich habe die Formel $C_{40}H_{22}O_{20}$ für das Erythrin angenommen, wie sie de Luynes und Lamparter fanden, und zu welcher auch meine zu diesem Zwecke unternommenen Versuche führten. Es gaben nämlich bei 100° C. getrockneter Substanz nach dem Verfahren von Lamparter :

Angola : 0,4775 Grm. Substanz 0,4445 Grm. kohlensauren Baryt.

Mozambique : 0,342 Grm. Substanz 0,3200 Grm. kohlensauren Baryt.

Madagascar : 0,391 Grm. Substanz 0,3655 Grm. kohlensauren Baryt.

Zanzibar : 0,4565 Grm. Substanz 0,4240 Grm. kohlensauren Baryt.

Ceylon : 0,4475 Grm. Substanz 0,4175 Grm. kohlensauren Baryt.

Lima : 0,3855 Grm. Substanz 0,3610 Grm. kohlensauren Baryt.

---

*) In einer Angola, die mir von London zukam, konnten nicht weniger als 16 pC. dieser Flechte gefunden werden.

Nach der Gleichung :

$$C_{40}H_{22}O_{20} + 4\,HO = 2\,C_2O_4 + C_8H_{10}O_8 + 2\,C_{14}H_8O_4$$

berechnet sich 93,36 pC. kohlensaurer Baryt; gefunden wurde

bei Angola	Mozambique	Zanzibar	Madagascar	Ceylon	Lima
93,08	93,50	92,88	93,47	93,29	93,64.

Aus der Menge des kohlensauren Baryts können wir somit auch die Menge des Erythrins ableiten, die zur Zersetzung kam, also den Erythringehalt der betreffenden Flechten ermitteln, da dieselben keinen anderen Stoff enthalten, welcher fähig wäre an Baryt Kohlensäure abzugeben; nur ist es gut, bei diesen Bestimmungen, die mit zwei oder drei Gramm Flechte ausgeführt werden können, das Carbonat durch Befeuchten mit Schwefelsäure in Sulfat überzuführen, weil der kohlensaure Baryt einen Theil des Farbstoffes mit sich niederreifst und defshalb nicht ganz weifs zu brennen ist. 100 Theile Erythrin liefern so 110,4 Theile schwefelsauren Baryt, oder 100 Theile des letzteren entsprechen 90,5 Theilen Erythrin. Auf solche Weise wurde z. B. der Erythringehalt einer Lima zu 7,8 pC. gefunden.

Das Erythrin enthält bekanntlich Krystallwasser, welches zum Theil im Exsiccator, vollständig aber bei 100° entweicht. Es verhält sich nun die Menge Wasser, welche im Exsiccator entweicht, zu der noch zurückgehaltenen Menge wie 3 : 1, dürfte indefs 2 : 1 sein, soll die Zusammensetzung der im Exsiccator getrockneten Substanz $C_{40}H_{22}O_{20} + HO$ sein. Für das lufttrockene Erythrin haben wir die Zusammensetzung $C_{40}H_{22}O_{20} + 3\,HO$.

Es gaben 0,570 Grm. Substanz 0,0333 Grm. HO bei 100° ab.

	Berechnet	Versuch	Frühere Bestimmungen
3 HO	6,00 pC.	5,84	5,70 und 5,72.

Bei der Verbrennung wurden erhalten von 0,2303 Grm. Lima 0,452 Grm. CO_2 und 0,116 Grm. HO.

Angola, vgl. diese Annalen CXVII, 305.

	$C_{40}H_{22}O_{20} + 3\,HO$	Lima	Angola
C	53,45	53,52	53,76
H	5,57	5,59	5,46
O	40,98	—	—
	100,00.		

Für das Bleisalz ergiebt sich ferner die Formel $C_{40}H_{19}Pb_3O_{20} + 3\,HO$, und für das Bromerythrin, das wir jetzt *Tribromerythrin* nennen müssen, $C_{40}H_{19}Br_3O_{20} + 3\,HO$, obwohl die analytischen Resultate mit den früheren Formeln besser übereinstimmen und wodurch ich auch veranlafst wurde, $C_{56}H_{30}O_{28}$ für das Erythrin anzunehmen.

Bleisalz $C_{40}H_{19}Pb_3O_{20} + 3\,HO$	verlangt	gefunden
3 Pb	41,04	40,09
3 HO	3,56	3,28

Tribromerythrin (bei 100°) $C_{40}H_{19}Br_3O_{20}$	verlangt	gefunden
C	36,41	36,97
H	2,88	3,08
Br	36,41	35,22.

Tribromerythrin (lufttrocken) $C_{40}H_{19}Br_3O_{20} + 3\,HO$	verlangt	gefunden
3 HO	3,93	3,83 u. 3,90.

Ich habe früher angeführt, dafs wenn man das Erythrin mit Salzsäure, Kali- oder Natronlauge behandele, es dann eine Veränderung erleide, so zwar, dafs es bei 137° C. lebhaft Kohlensäure entbinde. Bei der Wiederholung dieser Versuche hat es sich nun herausgestellt, dafs Spuren fremder Substanzen nicht nur jenes abnorme Verhalten bedingen, sondern auch veranlassen können, dafs das Erythrin bei viel niederer Temperatur schmelze und beispielsweise sich genau wie Lamparter's Beta-Erythrin verhalte, d. i. bei 115° schmelze und zugleich Kohlensäure entwickele.

Kocht man das Erythrin mit Alkohol, so entsteht bekanntlich Orsellinsäureäther und Pikroerythrin nach der Gleichung:

$$C_{40}H_{22}O_{20} + C_4H_6O_2 = C_{24}H_{16}O_{14} + C_{20}H_{12}O_8.$$

Neben dieser Zersetzung macht sich jedoch eine zweite

geltend, welche durch den Wassergehalt des Alkohols bedingt ist :

$$C_{40}H_{22}O_{20} + 2\,HO = C_{24}H_{16}O_{14} + C_{14}H_{8}O_{4} + C_{2}O_{4}.$$

Man erhält daher bei Anwendung absoluten Alkohols annähernd die berechnete Menge Aether (46,4 pC.), bei Anwendung eines verdünnten Alkohols aber je nach seiner Stärke ziemlich wechselnde Mengen der Aethylverbindung. So wurden bei einem früheren Versuche 34,8 pC. Aether gefunden, und neuere Versuche haben sogar noch weniger ergeben, nämlich 32,9 pC. Zur Zersetzung des Erythrins durch Alkohol genügt übrigens schon die Temperatur von 50° C., nur mufs dann die Einwirkung beider Stoffe aufeinander längere Zeit anhalten.

Zu Aether verhält sich das Erythrin indifferent, löst sich auch nicht so leicht darin, wie Wach in seiner Waarenkunde behauptet, denn 1 Theil Erythrin erfordert bei 20° C. 328 Theile Aether zu seiner Lösung.

Amylalkohol wirkt beim Sieden lebhaft auf das Erythrin ein, aber es entsteht nicht, wie Stenhouse *) angiebt, eine harzige Masse, sondern es bilden sich zwei sehr hübsch krystallisirende Substanzen, nämlich Pikroerythrin und orsellinsaures Amyl, nach der Gleichung :

$$C_{40}H_{22}O_{20} + C_{10}H_{12}O_{2} = C_{24}H_{16}O_{14} + C_{26}H_{18}O_{8}.$$

Pikroerythrin

bildet sich, wie ich seiner Zeit erörtert habe, nicht nur bei der Einwirkung von Kalk oder Baryt auf Erythrin, sondern auch beim Kochen des Chromogens mit Alkohol. Besonders leicht und sogleich rein wird es beim mehrstündigen Kochen von Erythrin mit Amylalkohol erhalten. Nachdem die Zersetzung erfolgt ist, destillirt man einen Theil des

*) Diese Annalen CXXV, 356.

Amylalkohols ab, giefst alsdann den Retorteninhalt in eine Schale mit Wasser und erhitzt diese so lange im Wasserbade, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr nach Amylalkohol riechen. In dem Mafse nun, als sich der Amylalkohol verflüchtigt, scheidet sich ein fast farbloses Oel ab, das zu Boden sinkt und vorzugsweise der Amyläther der Orsellinsäure ist. Man läfst auf etwa 40° C. erkalten und bringt dann den Inhalt der Schale auf ein gefaltetes befeuchtetes Filter. Das farblose Filtrat scheidet, wenn nicht grofse Verdünnung statthat, alsbald das Pikroerythrin in weifsen, seideglänzenden Prismen ab, die vollkommen rein sind.

0,248 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4815 Grm. CO_2 und 0,1335 Grm. HO.

	Berechnet		Gefunden
C_{24}	144	52,94	52,95
H_{16}	16	5,88	5,98
O_{14}	112	41,18	—
	272	100,00.	

Das Pikroerythrin enthält, wenn aus Wasser krystallisirt, 6 Aequivalente Krystallwasser, die aber sehr leicht entweichen, wobei die Krystalle zu einem weifsen Pulver zerfallen. Es gaben :

I. 0,6045 Grm. Substanz bei 100° C. 0,101 Grm. HO.
II. 0,3300 „ „ „ „ „ 0,055 „ „
III. 0,3785 „ „ „ „ „ 0,0645 „ „
IV. 0,2425 „ „ „ „ „ 0,0388 „ „
V. 0,285 Grm. Substanz im Exsiccator 0,046 Grm. HO (bei 100° alsdann weiter keinen Verlust).

	$C_{24}H_{16}O_{14} + 6\,HO$	I.	II.	III.	IV.	V.
6 HO	16,56	16,70	16,66	17,04	16,00	16,14 pC.

Menschutkin stellte eine dem Pikroerythrin sehr ähnliche Substanz dar, für welche die Formel $C_{26}H_{16}O_{12}$ gefunden wurde. Ich war anfänglich der Meinung, diese Substanz möchte sich bei der Einwirkung von Alkohol auf Pikroerythrin bilden, etwa nach der Gleichung :

$$2\,C_{24}H_{16}O_{14} + C_4H_6O_2 = 2\,C_{24}H_{16}O_{12} + 6\,HO,$$

aber der Versuch zeigte, dafs das Pikroerythrin beim Kochen mit starkem Alkohol in keiner Weise angegriffen werde.

Orsellinsäure.

Die Orsellinsäure entsteht bei der Einwirkung von Baryt auf Lecanorsäure und Erythrin. Ich habe diese Säure schon vor mehreren Jahren *) durch Behandlung des Erythrins mit Soda erhalten, sie nach $C_{16}H_8O_8 + 2\,HO$ (oder $C_{16}H_8O_8$ bei 100°) zusammengesetzt gefunden und ihre Eigenschaften studirt, so dafs mich die von de Luynes **) gemachte Angabe, dafs die Orsellinsäure wohl beim Zusammentreffen des Erythrins mit Basen entstehe, sich aber sofort wieder zersetze, so dafs man sie nicht darstellen könne, nicht wenig überraschte.

Nichts ist leichter, als aus dem Erythrin mittelst Baryt Orsellinsäure darzustellen, sobald man nur die nöthige Sorgfalt darauf verwendet. Es ist gut, in folgender Weise zu verfahren. Die basische Lösung erhitzt man im Wasserbade allmälig so weit, dafs sich kohlensaurer Baryt abscheidet; von nun an nimmt man in kurzen Zeiträumen (eine bis höchstens zwei Minuten) einige Tropfen der Lösung in ein Probirglas und bringt Salzsäure hinzu. An der Menge des sich ausscheidenden gallertartigen Niederschlags läfst sich der Verlauf der Zersetzung beurtheilen, so dafs, wenn eben kein solcher Niederschlag mehr entsteht, es Zeit ist, die Reaction zu unterbrechen. Die Lösung wird mit einem Ueberschufs von Salzsäure versetzt, worauf bald die Abscheidung der Orsellinsäure erfolgt. Die Entstehung der Orsellinsäure bei

---

*) Diese Annalen CXVII, 311.

**) Daselbst CXXXII, 356.

der Behandlung des Erythrins mit Baryt ist übrigens nicht neu; schon Stenhouse beobachtete vor vielen Jahren diese Säure, nur hielt sie dieser Chemiker für eine besondere Flechtensäure (Erythrelinsäure).

Die Orsellinsäure schmilzt bekanntlich bei 176° C. und zersetzt sich bei dieser Temperatur in Kohlensäure und Orcin. Indefs erstreckt sich die Zersetzung nicht sogleich auf die ganze Masse, so dafs der noch unzersetzte Theil beim Erkalten in kleinen weifsen Prismen wieder anschiefst.

In Aether löst sich die Säure äufserst leicht, nämlich 1 Theil Säure bei 20° C. in nur 4,5 Theilen Aether, so dafs ein etwaiger Gehalt des Erythrins an Orsellinsäure, oder umgekehrt, sehr leicht nachgewiesen werden kann.

Wird die Säure mit Wasser gekocht, so zerlegt sie sich, wie schon Stenhouse fand, in Kohlensäure und Orcin. Ganz dem ähnlich verläuft die Zersetzung, wenn man die Säure längere Zeit mit absolutem Alkohol kocht. Zwar bildet sich in dem letzteren Falle etwas Aether, aber die Menge desselben ist so gering, dafs man sie unbeachtet lassen kann. In diesem Verhalten der Orsellinsäure erblicke ich einen weiteren Beweis, dafs die Lecanorsäure bei ihrem Zusammentreffen mit Alkohol nicht mit zwei Aequivalenten Alkohol in Reaction tritt, sondern nach der oben gegebenen Gleichung.

Orsellinsaures Amyl. — Stenhouse erhielt beim Kochen des Erythrins mit Amylalkohol eine harzige Masse, in der Krystalle eingebettet waren, welche er für den Amyläther hält, die aber nach dem Mitgetheilten eben so gut Pikroerythrin sein konnten, besonders da von beiden Substanzen das Pikroerythrin zuerst krystallisirt.

Nach dem von mir eingeschlagenen Wege bietet die Darstellung des Amyläthers keinerlei Schwierigkeiten dar. Das auf dem Filtrum bleibende Oel (S. 34) erstarrt nach kurzer Zeit, oft nach wenigen Minuten. Man nimmt die

Krystallmasse zwischen Fliefspapier, prefst dieselbe und wiederholt diese Operation noch so lange mit frischem Fliefspapier, bis dasselbe nach dem Pressen keine Fettflecken mehr zeigt. Der Prefsrückstand wird in Aether gelöst, mit Sodalösung behandelt und die von letzterer getrennte ätherische Lösung, wenn nöthig, mit Thierkohle entfärbt. Beim Verdunsten der gereinigten ätherischen Lösung scheidet sich der Amyläther in Krystallen ab, die man zwischen Fliefspapier nimmt, um den noch flüssigen Antheil Amyläther zu entfernen.

Die Krystalle, im Exsiccator getrocknet, gaben bei der Verbrennung folgendes Resultat :

0,262 Grm. Aether lieferten 0,627 Grm. CO_2 und 0,1795 Grm. HO.

	Theorie		Versuch
C_{26}	156	65,54	65,27
H_{18}	18	7,56	7,61
O_8	64	26,90	—
	238	100,00.	

Das orsellinsaure Amyl $C_{16}H_7(C_{10}H_{11})O_8$ bildet weifse, glasglänzende Prismen, die sich in Aether und Alkohol, sowie in Amylalkohol sehr leicht lösen. In kaltem Wasser ist der Aether unlöslich, während kochendes Wasser nur Spuren davon aufnimmt. Seine alkoholische Lösung reagirt vollkommen neutral, wird durch Eisenchlorid purpurviolett und durch Chlorkalk blutroth gefärbt. In Ammoniakliquor löst er sich leicht und wird von Salzsäure in Form eines Oeles abgeschieden, das aber nach einiger Zeit erstarrt. Auch Sodalösung nimmt den Amyläther auf, doch weit schwieriger als den Aethyläther.

Bleizucker verursacht in der alkoholischen Lösung keinen Niederschlag.

Wird der Aether mit Barytwasser gekocht, so zersetzt er sich nach folgender Gleichung :

$$C_{26}H_{18}O_8 + 2\,HO = C_2O_4 + C_{14}H_8O_4 + C_{10}H_{12}O_2.$$

Bei 76° C. (corrigirt) schmilzt der Aether zu einer öligen farblosen Flüssigkeit, die bei etwa 68° C. krystallinisch erstarrt. Höher erhitzt destillirt er endlich unverändert.

Dibromorsellinsäure.

Die Einwirkung des Broms auf Orsellinsäure habe ich bekanntlich schon früher *) versucht, aber da ein Ueberschufs von Brom angewendet worden war, schliefslich Tribromorcin erhalten. Verfährt man aber in der Weise, dafs man zur Lösung von Orsellinsäure in Aether ätherische Bromlösung in kleinen Portionen bringt und jedes Mal mit einem weiteren Zusatz von letzterer wartet, bis das Brom vollständig absorbirt ist, so befindet sich, sobald die Absorption von Brom nur äufserst langsam erfolgt, in der Lösung Dibromorsellinsäure, welche sich beim Verdunsten des Aethers in Krystallen abscheidet. Nachdem man mit Wasser die Bromwasserstoffsäure weggenommen hat, löst man die Masse in heifsem Alkohol und behandelt sie mit Thierkohle. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in Prismen ab, welche gewöhnlich noch gefärbt sind, so dafs man sie noch ein- oder zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren mufs, um sie vollkommen rein zu erhalten.

Die Dibromorsellinsäure krystallisirt in kleinen weifsen Prismen; sie ist schwerlöslich in heifsem Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Ammoniak und Barytwasser nehmen die Säure leicht auf und liefern beim Erhitzen unter Bildung von Carbonat eine gelbe Substanz, während beim Kochen mit reinem Wasser nur Kohlensäure entweicht und eine Säure entsteht, die in hübschen farblosen Krystallen anschiefst (Dibromorcin?). Die alkoholische Lösung röthet

*) Diese Annalen CXVII, 312.

blaues Lackmuspapier, wird durch Eisenchlorid prachtvoll dunkelblau und von Chlorkalk blutroth gefärbt. Mit Bleizuckerlösung liefert sie einen weifsen amorphen Niederschlag, der sich in verdünnter Essigsäure schwer löst. Salpetersaures Silber bewirkt erst nach längerem Kochen Abscheidung von etwas Bromsilber; bringt man aber etwas Salpetersäure hinzu, so scheidet sich Bromsilber sogleich in reichlicher Menge ab.

Der Schmelzpunkt der Dibromorsellinsäure konnte nicht bestimmt werden, da, bevor die Substanz schmolz, Zersetzung eintrat.

Die Analyse führte zu folgendem Resultat :

0,3545 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben mit Kalk geglüht u. s. w. 0,406 Grm. AgBr.

	$C_{16}H_6Br_2O_8$	Versuch
2 Br	49,07 pC.	48,74.

Ich habe schon früher nachgewiesen, dafs sich aus dem orsellinsauren Aethyl durch Behandlung mit Brom der Aether der Dibromorsellinsäure und mit Chlor der Dichlororsellinsäureäther bildet. Kocht man den gebromten Aether mit Baryt, so scheidet sich alsbald Barytcarbonat ab, während Alkohol entweicht; aber man erhält kein Dibromorcein, denn dieses zersetzt sich weiter in Bromwasserstoff und eine rothe Harzsäure (Dioxyorcin?), die sich in Ammoniak mit bräunlichrother Farbe löst und sich auf Zusatz von Salzsäure wieder in der früheren Form abscheidet. Beim Erkalten erstarrt das Harz zu einer spröden Masse, leicht löslich in Alkohol und Aether, indefs nicht flüchtig, wie man wohl vermuthen könnte. Jedenfalls steht dieses Harz in naher Beziehung zu den Substanzen, welche sich aus dem Orcin bei Gegenwart von gewissen Basen unter Luftzutritt, sowie bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure bilden.

Dibromorsellinsaures Amyl wird in ähnlicher Weise aus dem Amyläther dargestellt, wie die gebromte Säure aus der

Orsellinsäure. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich der Amyläther in langen Prismen ab, die man zwischen Fliefspapier von der Mutterlauge befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0,2635 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,248 Grm. AgBr, übereinstimmend mit der Formel $C_{16}H_5Br_2(C_{10}H_{11})O_8$.

	Berechnet	Gefunden
2 Br	40,20 pC.	40,05 pC.

Das dibromorsellinsaure Amyl bildet hübsche weifse Prismen, welche bei 73,8⁰ C. (corrigirt) zu einem farblosen Oel schmelzen, das bei etwa 47⁰ C. krystallinisch erstarrt. In kochendem Wasser schmilzt der Aether, löst sich aber darin nicht, während ihn Alkohol, Aether, Ammoniakliquor ziemlich leicht lösen. Die alkoholische Lösung reagirt neutral, giebt aber gleichwohl mit Bleizuckerlösung einen weifsen amorphen, in Alkohol unlöslichen Niederschlag, der nach $C_{26}H_{16}Br_2O_8$, Pb_2O_2 zusammengesetzt zu sein scheint; wenigstens wurde von 0,299 Grm. bei 100⁰ C. getrockneter Substanz 0,145 Grm. Bleisulfat erhalten, d. i. 33,13 pC. Pb, während obige Formel 33,4 pC. Pb fordert. Zu Eisenchlorid und Chlorkalk verhält sich der Dibromorsellinsäureäther ganz so wie der ungebromte Aether.

Nach der Ansicht von Grimaux *) soll die Orsellinsäure dreiatomig und einbasisch sein, denn sie gebe blofs eine Reihe von Salzen, aber in der Dibromorsellinsäure haben wir ein Substitutionsproduct der Orsellinsäure, in dem 3 Atome H durch Metalle und deren gleichwerthige Substanzen ausgetauscht werden können, wie z. B. im dibromorsellinsauren Aethylblei geschehen ist, dessen rationelle Formel man $\left.\begin{matrix} C_{16}H_3Br_2O_2 \\ C_4H_5 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\} O_6$ schreiben mufs. Wir sind daher genöthigt, den Orsellinsäureäther für eine Aethersäure zu erklären, wofür namentlich sein Verhalten zu Alkalien und zu Kalk spricht.

*) Bull. de la soc. chim. 1865, III, 410.

Ueber das Turpethharz;

von *H. Spirgatis.*

In der *Ipomoea Turpethum R. Br.*, einer auf Ceylon und der Küste von Malabar einheimischen Convolvulacee, findet sich, wie fast in allen Convolvulaceenarten, ein scharfer Milchsaft, welcher nach dem Erhärten an der Luft ein purgirend wirkendes Gummiharz bildet. Die Wurzel der genannten Pflanze war defshalb noch in der Mitte des vorigen Jahrhunderts unter dem Namen *Radix Turpethi*, Turbith, officinell. Später wurde sie vollständig durch die gewöhnliche Jalapenwurzel verdrängt und erst in neuester Zeit hat sie wieder Anwendung zur Bereitung eines namentlich in Frankreich beliebten Geheimmittels, des Purgirtrankes von le Roy, gefunden.

Aehnlich übrigens, wie die Jalapenwurzel, enthält die Turpethwurzel eigentlich zwei Harze. Das eine, etwa nur $^1/_{20}$ der gesammten Masse ausmachende gehört zu den Weichharzen, ist in Aether löslich und von eigenthümlichem Geruch; das andere ist fest und spröde, in Aether unlöslich, geruchlos. Nur letzteres Harz, für welches ich in einer vorläufigen Mittheilung*) den Namen *Turpethin* vorgeschlagen habe, ist Gegenstand meiner Untersuchung gewesen.

Dieses Turpethin zeigt nicht nur hinsichtlich seiner Zusammensetzung, sondern auch hinsichtlich seiner Eigenschaften eine grofse Analogie mit den bisher untersuchten, derselben Pflanzenfamilie entstammenden Harzen, nämlich dem Convol-

*) Sitzungsberichte der k. bayer. Academie d. Wissenschaften 1864, Nr. 1; neues Repert. f. Pharm. XIII, 97; Journ. f. pract. Chem. XCII, 97.

vulin *), dem Harz der gewöhnlichen Jalapenwurzel von *Ipomoea Purga* Wender. und dem Jalapin **) und Scammonin ***), den Harzen von *Ipomoea Orizabensis* Pelletan und *Convolvulus Scammonia* Linné.

Wie diese gehört das Turpethin zu den gepaarten Zuckerverbindungen. Ferner geht das Turpethin, gerade wie das Convolvulin, Jalapin und Scammonin, bei der Behandlung mit starken Basen unter Wasseraufnahme in eine in Wasser leicht lösliche Säure, die *Turpethinsäure*, über. Auch ist die Säure, welche bei der Spaltung des Turpethins oder der Turpethinsäure neben Zucker auftritt, und die ich *Turpetholsäure* genannt habe, sehr ähnlich den Säuren, welche die vorgenannten Glucoside bei ihrer Spaltung liefern.

Turpethin.

Den gröfseren Theil der zur Gewinnung des Harzes verwendeten Turpethwurzel bezog ich von der Triester Firma Behr & Comp. Kleinere Mengen gelang es mir aus Tilsit und älteren Apotheken Königsbergs zu erhalten. Das Harz läfst sich sowohl auf dem Querschnitt der Wurzel, wie auf von der Rinde entblöfsten Stellen in Gestalt kleiner, durchscheinender, blafsgelblicher Partikelchen erkennen.

Behufs Gewinnung desselben wurde die Wurzel mit kaltem Wasser möglichst vollständig erschöpft, hierauf getrocknet, grob geschnitten und mehrmals mit Alkohol ausgezogen. Die bräunlich gefärbten alkoholischen Auszüge wurden vereinigt, mit Wasser bis zur eben eintretenden Trübung versetzt und zweimal mit Knochenkohle behandelt, wobei sie sich aber nur wenig entfärbten. Hierauf wurde

---

*) Kayser, diese Annalen LI, 81; Mayer, daselbst LXXXIII, 121.

**) Mayer, daselbst XCV, 129.

***) Spirgatis, daselbst CXVI, 289.

der Alkohol abgezogen und das Harz mittelst Wasser ausgeschieden. Dasselbe bildet eine braungelbe Masse, welche ganz denselben Geruch besitzt, als auf gleiche Weise gewonnenes gewöhnliches Jalapenharz. Der eigenthümliche Geruch rührt in beiden Fällen von dem beigemischten Weichharze her. Diese braungelbe Masse wurde vielmals im Wasserbade unter beständigem Rühren mit kochendem Wasser gewaschen. Sodann wurde die Behandlung mit Kohle in alkoholischer Lösung und das Waschen mit Wasser nach dem Abdestilliren des Alkohols wiederholt.

Die Waschwasser, namentlich die ersten, reagiren, wie das auch bei Darstellung des Scammonins der Fall ist, von einer flüchtigen Säure, wahrscheinlich Butter- oder Baldriansäure, schwach sauer. Auch ist diese flüchtige Säure, gerade wie beim Scammonin, nur zum Theil in freiem Zustande vorhanden, woher das Harz zwar bei nicht zu langem Waschen mit Wasser geruchlos wird, den Geruch aber wieder wahrnehmen läfst, sobald man es in starken Basen löst und diese Lösung mit Säuren übersättigt. Durch lange genug fortgesetztes Waschen jedoch kann man, ähnlich wie beim Scammonin, diese Verunreinigung entfernen und ein Harz gewinnen, welches der eben erwähnten Behandlung unterworfen kaum Spuren von Geruch zeigt. Um das Weichharz zu entfernen, wurde die Masse dann zur Trockne gebracht, gepulvert, vier- bis fünfmal mit Aether geschüttelt und schliefslich eben so oft aus ihrer Lösung in absolutem Alkohol durch Aether gefällt. Die Ausbeute betrug 3 bis 4 pC. an rohem Harz und über 2 pC. an reinem.

Das so erhaltene Turpethin bildet eine amorphe, geruchlose, anfangs indifferent, später scharf und bitterlich schmeckende, im Schlunde Kratzen verursachende, bräunlich-gelbe Masse, welche weder durch die bekannte Behandlung mit Bleizuckerlösung, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, noch

durch andere für diesen Zweck empfohlene Mittel weiter entfärbt werden konnte.

Das Turpethin läfst sich sehr leicht zu einem graulichen Pulver zerreiben, wobei es einen fast unerträglichen Reiz auf die Schleimhaut der Nase und des Mundes ausübt. In Alkohol ist es ähnlich, wie Jalapin und Scammonin, leicht löslich; diese Lösung reagirt nur undeutlich sauer und wird durch Wasser weifsflockig gefällt. Unterschieden von Jalapin und Scammonin ist das Turpethin, wie das Convolvulin, in *Aether unlöslich.* Eben so ist es unlöslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff; Terpentinöl und Steinöl lösen nur Spuren davon.

Bei 100° C. wird es wasserfrei und verliert in diesem Zustande bis 120° erhitzt nur unbedeutend an Gewicht. Ueber 120° zersetzt es sich unter Ausstofsung eines caramelähnlichen Geruchs, Bräunung und endlicher Verkohlung. Bei Luftzutritt erhitzt verbrennt es mit heller rufsender Flamme ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen.

Starke Säuren lösen das Turpethin schon in der Kälte allmälig auf und zerlegen es dann, namentlich schnell unter Beihülfe von Wärme, in Turpetholsäure und Zucker. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gerade wie die von Convolvulin, Jalapin und Scammonin schön roth gefärbt, wird beim Vermischen mit Wasser anfangs noch höher roth, dann aber braun und endlich schwarz, während Turpetholsäure sich in Form eines ölartigen braunen Körpers auf der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheidet, welche mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd erwärmt die bekannte Zuckerreaction zeigt. Die Lösung in Salzsäure ist farblos, die in Salpetersäure schwach gelblich. Beide lassen sich ohne Trübung mit beliebigen Mengen von Wasser mischen und liefern bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, gleichfalls Turpetholsäure und Zucker.

Auch concentrirte Essigsäure löst das Turpethin in der Wärme leicht auf, aber diese Lösung enthält unverändertes Harz, woher sie sich beim Versetzen mit Wasser trübt und weder bei längerem Stehen noch auch beim Erhitzen das Auftreten von Zucker und Turpetholsäure wahrnehmen läfst. Dagegen tritt sofort Spaltung ein, wenn man diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erwärmt.

Wie durch starke Säuren wird das Turpethin auch durch starke Basen nicht unverändert aufgelöst. Es geht beim Behandeln mit Kali- und Natronlauge, Ammoniak und Barytwasser, eben so durch Einwirkung von kohlensaurer Kali- und Natronlösung in eine in Wasser leicht lösliche Säure über, welche ich, wie schon früher bemerkt, Turpethinsäure genannt habe. Von den ätzenden Alkalien und Barytwasser wird es schon in der Kälte gelöst; bei Anwendung kohlensaurer Alkalien bedarf es der Wärme. Die erhaltenen Lösungen sind farblos oder sehr schwach gelblich, und werden weder durch Wasser noch durch Uebersättigung mit Säure getrübt. Keines der gewöhnlichen Metallsalze, weder neutrales noch basisch-essigsaures Bleioxyd, essigsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Platinchlorid bringen in der alkoholischen Lösung des Harzes Niederschläge zuwege oder verändern dieselbe sonst in auffälliger Weise.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrochneten Turpethins ist, wie sämmtliche im Verlaufe dieser Untersuchung angestellte Verbrennungen, mit chromsaurem Bleioxyd und zweifach-chromsaurem Kali ausgeführt worden.

1)	0,2840 Grm.	lieferten	0,5894	Kohlensäure	und	0,2037	Wasser.
2)	0,2324	„	0,4805	„	„	0,1634	„
3)	0,2155	„	0,4468	„	„	0,1530	„
4)	0,2236	„	0,4627	„	„	0,1570	„
5)	0,1832	„	0,3803	„	„	0,1279	„

	1.	2.	3.	4.	5. *)	Mittel
C	56,60	56,39	56,55	56,44	56,62	56,52
H	7,97	7,81	7,89	7,80	7,76	7,85
O	—	—	—	—	—	35,63
						100,00.

Hieraus berechnet sich mit Rücksicht auf die Derivate und Spaltungsproducte des Turpethins die Formel $C_{34}H_{56}O_{16}$.

	berechnet	
C_{34}	408	56,66
H_{56}	56	7,77
O_{16}	256	35,57
	720	100,00.

Eben dieselbe Zusammensetzung kommt dem bei 100° getrockneten Jalapin und Scammonin zu.

	1. Jalapin	2. Scammonin
C	56,52	56,50
H	8,18	7,97.

1. Meyer, Mittel von sieben Verbrennungen.
2. Ich, Mittel von acht Verbrennungen.

Auch berechnete Meyer für das Jalapin ebenfalls die Formel $C_{34}H_{56}O_{16}$.

Turpethinsäure.

Die Säure kann folgendermafsen dargestellt werden. Man erwärmt gereinigtes Turpethin mit Barytwasser, bis es gelöst ist und Salzsäure in dieser Lösung keine Fällung mehr bewirkt. Das Turpethin bedarf hierzu mehr Barytwasser als das Scammonin und die erhaltene Flüssigkeit besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch, welcher einigermafsen an den von Mutterkraut erinnert. In dem bräunlichen Filtrat macht man die Turpethinsäure durch in geringem Ueberschufs

*) 3, 4 und 5 sind von einer zweiten Darstellung.

zugesetzte verdünnte Schwefelsäure frei, wobei der schon erwähnte Geruch nach flüchtiger Säure auftritt. Hierauf schlägt man die Schwefelsäure durch Schütteln mit in Wasser suspendirtem Bleioxydhydrat nieder und filtrirt. Da die Turpethinsäure mit überschüssigem Bleioxyd eine schwerlösliche Verbindung bildet, mufs man, um Verlust an Ausbeute zu vermeiden, nicht zu viel Bleioxyd anwenden und sogleich nach Entfernung der Schwefelsäure aus der Flüssigkeit filtriren. Aus dem Filtrat fällt man eine geringe Menge gelösten Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff und erhält nach Erwärmung der Flüssigkeit mit dem gefällten Schwefelblei und dem Abfiltriren des letzteren eine schwach gelbliche Lösung. Diese wurde Behufs Entfernung der kleinen Verunreinigung mit flüchtiger Säure mehrmals im Wasserbade unter Ersetzung des verdampften Wassers zur Syrupconsistenz eingedampft, und da sich aus der auf diese Weise vollkommen geruchlos gewordenen Flüssigkeit auch nach mehrtägigem Stehen Nichts ausschied, ebenfalls im Wasserbade zur Trockne gebracht.

Die so dargestellte Turpethinsäure ist vollständig frei von Zucker und läfst mit Ueberschufs von Kali- oder Natronlauge gekocht und dann mit Säuren übersättigt nicht den mindesten Geruch wahrnehmen. Sowohl ihrem Aeufseren, wie ihren Eigenschaften nach ist sie der Jalapin- und Scammoninsäure sehr ähnlich. Sie stellt eine amorphe, gelblich gefärbte, glänzende, durchscheinende, spröde Masse dar, geruchlos und von säuerlich-bitterlichem Geschmack. An der Luft zieht sie mit grofser Begierde Feuchtigkeit an und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwieriger in Aether; die Lösungen reagiren stark sauer. Sie treibt aus den kohlensauren Verbindungen der Alkalien die Kohlensäure unter Brausen aus. Bei 100° erweicht sie, verwandelt sich in höherer Temperatur in eine klare, bräunliche, syrupdicke

Flüssigkeit und zersetzt sich endlich. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt sie mit heller Flamme ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Weder die Salze der alkalischen Erden noch neutrales essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, bringen in den wässerigen Lösungen der freien Turpethinsäure und der turpethinsauren Alkalien Niederschläge zuwege; nur Bleiessig erzeugt eine weifse, sehr voluminöse Fällung. — Die Turpethinsäure wurde bei 100° in der Liebig'schen Röhre getrocknet.

1)	0,1403 Grm.	gaben	0,2772	Kohlensäure	und	0,1012 Wasser.
2)	0,2116 „	„	0,4190	„	„	0,1505 „
3)	0,2126 „	„	0,4192	„	„	0,1508 „
4)	0,1623 „	„	0,3210	„	„	0,1171 „

	1.	2.	3.	4.	Mittel
Є	53,89	54,00	53,78	53,94	53,90
H	8,01	7,90	7,88	8,02	7,95
Θ	—	—	—	—	38,15
					100,00.

Hieraus läfst sich die Formel $Є_{34}H_{60}Θ_{18}$ berechnen.

	Theorie	
$Є_{34}$	408	53,97
H_{60}	60	7,94
$Θ_{18}$	288	38,09
	756	100,00.

Die Turpethinsäure ist hiernach aus dem Turpethin durch Aufnahme von 2 $H_2Θ$ entstanden.

Für die bei 100° getrocknete Jalapinsäure, mit welcher ich die bei derselben Temperatur getrocknete Scammonsäure gleich zusammengesetzt fand, berechnete Mayer die Formel $C_{68}H_{56}O_{32}$, 3 HO.

Die Turpethinsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen : neutrale $Є_{34}H_{58}M_2Θ_{18}$ und saure $Є_{34}H_{59}MΘ_{18}$.

Aufserdem giebt sie mit Blei basische Verbindungen. Uebrigens sind ihre Salze, da sie sämmtlich amorph und mit Ausnahme der Bleiverbindung leicht löslich und stark hygroscopisch sind, nur schwierig von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Natronsalz. — Dargestellt durch Uebersättigen einer heifsen wässerigen Lösung von Turpethinsäure mit kohlensaurem Natron, Verdunsten der Flüssigkeit zur Trockne, Ausziehen des trocknen Rückstandes mit kochendem absolutem Alkohol und Eindampfen bildet das Salz eine schwach gelbe, amorphe, in Wasser und Alkohol lösliche Masse von völlig neutraler Reaction. Es ist nicht analysirt worden, weil es überaus hygroscopisch ist.

Neutraler turpethinsaurer Baryt.— Erhalten durch Auflösen von Turpethin in grofsem Ueberschufs von siedendem Barytwasser, mehrstündiges Kochen der erhaltenen Lösung, nachheriges Einleiten von Kohlensäure in die noch warme Flüssigkeit, Filtriren und Eindampfen. Gelblich, amorph, geruchlos, von bitterlichem Geschmack, stark hygroscopisch, in Wasser und Weingeist löslich, beim Erhitzen schmelzend und dann mit gelblicher rufsender Flamme verbrennend.

Von der bei 100° getrockneten Substanz gaben :

1) 0,4416 Grm. 0,7381 Kohlensäure und 0,2600 Wasser.

2) 0,3324 „ 0,5501 „ „ 0,2022 „

3) 0,7706 „ 0,202 schwefelsauren Baryt.

4) 0,2107 „ 0,0551 „ „

	Theorie		1.	2.	3.	4.	Mittel
C_{34}	408	45,78	45,58	45,14	—	—	45,36
H_{58}	58	6,51	6,54	6,76	—	—	6,65
Ba_2	137,2	15,39	—	—	15,42	15,40	15,41
O_{18}	288	32,32	—	—	—	—	—
	891,2	100,00.					

Saurer turpethinsaurer Baryt. — Wird erhalten, wenn man zu einer wässerigen Lösung von Turpethinsäure Barytwasser fügt, bis die Flüssigkeit Lackmuspapier schwach bläut, hierauf mit Kohlensäure behandelt, erwärmt, filtrirt und zur Trockne dampft. Das Salz besitzt ganz dieselben Eigenschaften wie das neutrale.

Von der bei 100° getrockneten Substanz gaben :

1) 0,4295 Grm. 0,7804 Kohlensäure und 0,2791 Wasser.

2) 0,2722 „ 0,4920 „ „ 0,1756 „

3) 0,4571 „ 0,0631 schwefelsauren Baryt.

4) 0,5885 „ 0,0855 „ „

	Theorie		1.	2.	3.	4.	Mittel
C_{34}	408	49,54	49,55	49,30	—	—	49,43
H_{59}	59	7,16	7,22	7,17	—	—	7,20
Ba	68,6	8,33	—	—	8,12	8,55	8,34
O_{18}	288	34,97	—	—	—	—	—
	823,6	100,00.					

Bleisalze. — Ich versuchte Bleiverbindungen der Turpethinsäure durch Präcipitation von freier Turpethinsäure, turpethinsaurem Natron und turpethinsaurem Ammoniak mittelst Bleiessig herzustellen. In allen Fällen erhält man weifse voluminöse amorphe Niederschläge, die zu gelblichen hornartigen Massen zusammentrocknen. Diese Verbindungen sind jedoch zur Aequivalentbestimmung der Turpethinsäure nicht anwendbar, da ihr Bleigehalt kein constanter ist. Er variirte zwischen 32 und 55 pC.

Turpetholsäure und Zucker.

Führt man die Spaltung mit reiner Turpethinsäure aus, so tritt kein anderes Product aufser Turpetholsäure und Zucker auf. Die Turpethinsäure zerfällt unter Aufnahme der Elemente des Wassers gerade auf in diese beiden Substanzen. Die Turpetholsäure scheidet dabei, wenn man eine heifse wässerige Lösung von Turpethinsäure vorsichtig mit verdünnter

Schwefelsäure versetzt, ohne dafs sich der mindeste Geruch wahrnehmen läfst, sich in Form gelblich gefärbter, ölartiger Tropfen aus, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit zum gröfseren Theil in eine gelbliche, talgartige, harte, zum kleineren Theil in eine weifse flockige Masse verwandeln. In der Flüssigkeit läfst sich Zucker durch Kali und schwefelsaures Kupferoxyd nachweisen. Trennt man die Flüssigkeit von der Turpetholsäure durch ein Filter, entfernt aus dem Filtrat die Schwefelsäure durch Bleioxydhydrat, das gelöste Blei mittelst Schwefelwasserstoff, dampft dann stark ein und schüttelt das Zurückbleibende mit Aether, um die letzten Spuren von Turpetholsäure fortzunehmen, so erhält man einen gelbbräunlichen Syrup. Derselbe schmeckt süfs, läfst sich mit Wasser und Alkohol ohne Trübung mischen, entwickelt beim Erhitzen den Geruch nach Caramel und geht mit Hefe die geistige Gährung ein.

Bequemer jedoch stellt man gröfsere Mengen von Turpetholsäure folgendermafsen dar. Man löst gereinigtes Turpethin in der Wärme in Barytwasser, filtrirt die erhaltene Lösung, versetzt sie mit so viel Salzsäure vom 1,128 bis 1,129 spec. Gewicht, dafs sie auch nach dem Umschütteln deutlich raucht, und läfst bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Schon nach Verlauf von etwa 20 Stunden nimmt man eine gelblich-weifse körnige Ausscheidung wahr, und nach 8 bis 10 Tagen hat sich die ganze Flüssigkeit in einen gelblichweifsen krystallinischen Brei verwandelt. Diesen giebt man auf einen mit Baumwolle verstopften Trichter, wascht ihn aus und schmilzt ihn fünf- bis sechsmal mit heifsem Wasser um. Die Turpetholsäure bildet während dieses Schmelzens ein dunkelbraunes Oel, welches nach dem Erkalten zu einer weifslichen flockig-gelatinösen Masse erstarrt. Diese löst man in heifsem verdünntem Weingeist, entfärbt kochend mit reiner Knochenkohle und erhält so eine schwach gelbliche Flüssig-

keit, welche beim Erkalten eine ziemlich weifse Turpetholsäure liefert. Diese wird in Leinwand eingeschlagen, zwischen Fliefspapier scharf abgeprefst und vier- bis fünfmal aus wässerigem Weingeist umkrystallisirt, indem man sie in heifses Wasser einträgt, wenn sie geschmolzen ist, mit Alkohol bis zur vollständigen Lösung versetzt, heifs filtrirt und das Filtrat rührt, bis die Flüssigkeit vollständig erkaltet und die Säure ausgeschieden ist. Die erhaltenen Krystallisationen werden mit Ausnahme der letzten, wie früher, abgeprefst. Die so gewonnene Turpetholsäure ist schneeweifs.

Die saure Flüssigkeit, aus welcher sich die rohe Turpetholsäure abgeschieden hatte, wurde Behufs Entfernung des gröfseren Theiles der Salzsäure mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt. Aus der vom Chlorblei abfiltrirten Flüssigkeit wurde das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und die so in die Flüssigkeit gekommene kleine Menge von freier Salzsäure mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Hierauf wurde bis zur Syrupconsistenz eingedampft, der Abdampfungsrückstand zur Entfernung der letzten Spuren von Turpetholsäure mit Aether geschüttelt, und dann bei Seite gestellt, um die Gegenwart von Zucker durch Bildung von Traubenzucker-Kochsalz zu constatiren. Da jedoch die Kochsalzquantität zu geringe war, so schied sich nicht diese Verbindung aus, sondern freier, bräunlich gefärbter Traubenzucker in den bekannten warzenförmigen Gruppirungen. Derselbe wurde von der Mutterlauge getrennt, wieder aufgelöst, mit Thierkohle behandelt und seine auf diese Weise entfärbte Lösung in zwei Theile getheilt. Der eine Theil wurde für sich hingestellt, der andere, nachdem etwas Kochsalz in ihm gelöst worden war. Aus dem ersten schofs nun rein weifser Traubenzucker an, aus dem zweiten die Verbindung mit Kochsalz in schönen grofsen Krystallen.

Es ist auch mehrmals versucht worden, die Turpethinsäure mit reinem Emulsin zu spalten; diese Versuche mifslangen sämmtlich, obgleich ein Emulsin angewandt wurde, welches Amygdalin unter denselben Umständen mit Leichtigkeit zerlegte. Eben so wenig gelang es, die Spaltung mittelst Hefe zu Wege zu bringen.

Bei dem Versuche, die Quantität an Säure zu ermitteln, welche das Turpethin bei seiner Spaltung liefert, erhielt ich 32,30 pC. Turpetholsäure. Dieses Ergebnifs deutet auf die Formel :

$$C_{34}H_{56}O_{16} + 6\,H_2O = C_{16}H_{32}O_4 + 3\,(C_6H_{12}O_6),$$

welche 40,00 pC. Turpetholsäure verlangt. Eine genaue Gewichtsbestimmung der Spaltungsproducte ist in diesem Falle eben so wenig möglich, wie bei vielen anderen Glucosiden. Was nämlich den Zucker anlangt, so erfordert der Spaltungsprocefs bis zur völligen Vollendung eine so lange Zeit, dafs ein Theil dieses Spaltungsproducts unterdefs bereits einer weiteren Zersetzung unterlegen ist. Was aber die Turpetholsäure anbetrifft, so bedarf sie, abgesehen davon, dafs die Beendigung der Spaltung kaum abzuwarten möglich ist, vor der Wägung jedenfalls einer Reinigung, welche natürlich nicht ohne Verlust zu erleiden ausgeführt werden kann.

Die reine krystallisirte Turpetholsäure ist, wie schon erwähnt, blendend weifs, hart, spröde und zeigt bei 300-facher Vergröfserung die Form feiner Nadeln und Bündel derselben. Die Nadeln besitzen eine Länge von etwa $^1/_{100}$ bis $^2/_{100}$ Linie. Geruchlos, von kratzendem Geschmack, in Alkohol leicht, weit schwerer in Aether löslich. Diese Lösungen reagiren sauer. Die Turpetholsäure schmilzt bei ungefähr 87° C. zu einer schwach gelblich gefärbten, ölartigen Flüssigkeit, erzeugt auf Papier Fettflecke und erstarrt beim Erkalten zu einer harten, weifsen, strahlig-krystallinischen

Masse. Bei abgehaltener Luft erhitzt zersetzt sie sich ähnlich wie die Scammonolsäure unter Verbreitung eines weifsen, Augen und Nase heftig reizenden Rauches und unter Bildung von etwas Kohle. Bei Zutritt von Luft erhitzt entzündet sie sich und verbrennt mit gelblicher rufsender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Sie treibt in alkoholischer Lösung aus den kohlensauren Salzen der Alkalien die Kohlensäure aus.

Von der im Vacuum getrockneten Substanz gaben :

1) 0,2334 Grm. 0,5703 Kohlensäure und 0,2338 Wasser.

2) 0,2408 „ 0,5863 „ „ 0,2405 „

Von der geschmolzenen Substanz gaben :

3) 0,1896 Grm. 0,4631 Kohlensäure und 0,1936 Wasser.

4) 0,3559 „ 0,8679 „ „ 0,3581 „

Aus diesen Daten läfst sich die Formel $C_{16}H_{32}O_4$ ableiten, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Theorie		1.	2.	3.	4.	Mittel
C_{16}	192	66,67	66,64	66,41	66,62	66,51	66,55
H_{32}	32	11,11	11,13	11,10	11,35	11,18	11,19
O_4	64	22,22	—	—	—	—	22,26
	288	100,00					100,00.

1 und 2 ist durch Spaltung von Turpethinsäure mit Schwefelsäure, 3 und 4 durch Spaltung von turpethinsaurem Baryt mit Salzsäure dargestellt.

Von der Jalapinol- und Scammonolsäure, welche nach der Formel $C_{16}H_{30}O_3$ zusammengesetzt sind, unterscheidet sich die Turpetholsäure hiernach dadurch, dafs sie H_2O mehr enthält.

Durch die Bindung an Basen und Ausscheidung aus diesen Verbindungen mittelst stärkerer Säuren erleidet die Turpetholsäure keinerlei Veränderung.

Als turpetholsaures Natron in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure übersättigt, die ausgeschiedene Turpetholsäure mit Wasser gewaschen und geschmolzen und aus verdünntem

Weingeist umkrystallisirt wurde, lieferten 0,2203 Grm. dieser im Vacuum getrockneten Säure 0,5388 Kohlensäure und 0,2203 Wasser, entsprechend :

Є	66,70
H	11,21.

Auch die Eigenschaften dieser Turpetholsäure stimmen durchaus mit denen jener überein, welche unmittelbar durch die Spaltung entsteht.

Die Turpetholsäure bildet mit den Basen neutrale Salze von der allgemeinen Formel $Є_{16}H_{31}MΘ_4$. Mit einigen Basen, z. B. mit Bleioxyd und Kupferoxyd, bildet sie gern basische Salze. Die Salze der Alkalien sind im Wasser löslich. Schwerlöslich oder unlöslich sind die der alkalischen Erden, das Cadmium-, Blei-, Kupfer-, Silber-, Eisen-, Zinksalz.

Turpetholsaures Natron. — Man versetzt eine kochende alkoholische Lösung von Turpetholsäure tropfenweise mit einer concentrirten wässerigen Lösung von reinem kohlensaurem Natron, bis keine Kohlensäure mehr ausgetrieben wird und sich der letzte Antheil des kohlensauren Natrons unzersetzt ausscheidet. Hierauf fügt man Wasser bis zur Lösung des ausgeschiedenen kohlensauren Natrons zu, dampft die Flüssigkeit zur Trockne, pulvert den trockenen Rückstand und erschöpft ihn mit kochendem absolutem Alkohol. Die alkoholischen Auszüge werden durch einen heifsen Wasserbadtrichter filtrirt, bis zur anfangenden Salzausscheidung verdunstet und mit so viel kochendem Wasser versetzt, dafs wieder vollkommene Lösung eintritt. Beim Erkalten gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei von turpetholsaurem Natron, welches durch Pressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus wässerigem Weingeist gereinigt wird.

Das Salz stellt eine blendend weifse, seideartig glänzende, sehr leichte und lockere Masse dar, welche aus

concentrirten Lösungen schnell ausgeschieden bei 300facher Vergröfserung die Form von Nadelbüscheln, aus verdünnten Lösungen langsam auskrystallisirt bei derselben Vergröfserung die Gestalt von scharf ausgeprägten rhombischen Platten mit Winkeln von etwa 55 und 125° zeigt.

Sehr schwer in absolutem Alkohol löslich, leichter in heifsem wässerigem Alkohol und in heifsem Wasser. Die concentrirte wässerige Lösung opalisirt.

Von der bei 100° getrockneten Substanz gaben :

1) 0,2378 Grm. 0,5394 Kohlensäure und 0,2150 Wasser.

2) 0,1997 „ 0,4524 „ „ 0,1816 „

3) 0,2550 „ 0,5788 „ „ 0,2292 „

4) 0,1903 „ 0,4311 „ „ 0,1735 „

5) 0,5472 „ im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0,0941 kohlensaures Natron.

6) 0,3086 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0580 kohlensaures Natron.

	Theorie		1.	2.	3.	4.
C_{16}	192	61,94	61,86	61,78	61,90	61,78
H_{31}	31	10,00	10,05	10,10	9,99	10,13
Na	23	7,42	—	—	—	—
O_4	64	20,64	—	—	—	—
	310	100,00				

	5.	6.	Mittel
C	—	—	61,83
H	—	—	10,07
Na	7,46	7,45	7,46
O	—	—	—

Turpetholsaurer Baryt. — Erhalten durch Fällen einer heifsen weingeistigen Lösung von turpetholsaurem Natron mit einer heifsen Chlorbaryumlösung. Beim Erkalten scheidet sich das Salz als weifser Niederschlag aus. Es wurde mehrmals aus wässerigem Weingeist umkrystallisirt. Fällt dasselbe schnell aus concentrirter Lösung, so erscheint es als weifses Pulver; langsam aus verdünnten Lösungen ausscheidend

besteht es unter dem Mikroscop betrachtet aus Nadeln. Dasselbe Salz gewinnt man, wenn man, ähnlich wie zur Darstellung von scammonolsaurem Baryt, eine kochende weingeistige Lösung von Turpetholsäure in siedendes Barytwasser giebt und das heifse Filtrat erkalten läfst. Schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in heifsem wässerigem Weingeist, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Von der im Vacuum getrockneten Substanz gaben :

1) 0,3479 Grm. 0,6837 Kohlensäure und 0,274 Wasser.

2) 0,5134 „ 0,1696 schwefelsauren Baryt.

3) 0,6347 „ 0,2088 „ „

4) 0,4038 „ bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1100 kohlensauren Baryt.

	Theorie		1.	2.	3.	4.*)	Mittel
C_{16}	192	53,99	53,60	—	—	—	—
H_{31}	31	8,72	8,76	—	—	—	—
Ba	68,6	19,29	—	19,44	19,31	18,95	19,23
O_4	64	18,00	—	—	—	—	—
	355,6	100,00.					

Turpetholsaures Silberoxyd. — Fällt als ein weifser, flockiger, voluminöser Niederschlag zu Boden, wenn man eine heifse wässerige Lösung von turpetholsaurem Natron mit einer heifsen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Bei Lichtausschlufs getrocknet bildet das Salz ein leichtes, backendes, amorphes weifses Pulver mit einem schwachen Stich ins Graue.

Von der im Vacuum getrockneten Substanz gaben :

1) 0,2371 Grm. 0,4215 Kohlensäure und 0,1675 Wasser.

2) 0,2014 „ 0,0554 Silber.

3) 0,2251 „ 0,0614 „

---

*) 1, 2 und 3 ist aus turpetholsaurem Natron und Chlorbaryum, 4 aus Turpetholsäure und Barytwasser dargestellt.

	Theorie		1.	2.	3.	Mittel
C_{16}	192	48,60	48,48	—	—	—
H_{31}	31	7,85	7,85	—	—	—
Ag	108	27,34	—	27,51	27,28	27,40
O_4	64	16,21	—	—	—	—
	395	100,00.				

Kupfersalz. — Wird dasselbe wie das Silbersalz durch Wechselzersetzung zwischen turpetholsaurem Natron und schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt, so bildet es eine amorphe, hellblaue, in höherer Temperatur zu einer schön grünen Flüssigkeit schmelzende Masse, welche auch nach dem Erkalten durchsichtig bleibt. Die Formel $C_{16}H_{31}CuO_4$ verlangt 9,95 pC. Kupfer. Ein Versuch ergab in der That 9,70 pC. Kupfer. Ein anderer, aber mit Salz einer zweiten, obwohl der ersten gleichen Darstellung ausgeführt, lieferte 11,70 pC. Kupfer.

Bleisalz. — Stellt, wie das Silbersalz, durch Wechselzersetzung zwischen turpetholsaurem Natron und salpetersaurem Bleioxyd erhalten, eine amorphe, weifse, in der Hitze zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzende Masse dar. Die Formel $C_{16}H_{31}PbO_4$ will 26,41 pC. Blei, der Versuch ergab 27,41 pC.

Turpetholsäure-Aether. — Wurde unmittelbar aus Turpethin dargestellt, indem eine concentrirte alkoholische Lösung desselben mit der Hälfte ihres Volumes an Salzsäure von 1,128 spec. Gewicht versetzt zehn Tage lang theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils in gelinder Wärme sich selbst überlassen wurde. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Aethylverbindung aus der goldgelben Flüssigkeit mit Wasser ausgefällt und durch wiederholte Fällung aus weingeistiger Lösung durch Wasser, so wie durch Umkrystallisiren gereinigt.

Der Turpetholsäure-Aether krystallisirt in weifsen perlmutterglänzenden durchscheinenden Blättchen. Diese Blättchen sind überaus leicht und locker und besitzen ein so starkes Adhäsionsvermögen, dafs es nicht gelingt, sie in eine engere Wägeröhre zu bringen, da sie die Oeffnung derselben sofort verstopfen. Leicht in Weingeist und Aether löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 7[illegible] C.

1) 0,1987 Grm. gaben 0,4977 Kohlensäure und 0,2088 Wasser.

2) 0,212 „ „ 0,5291 „ „ 0,2173 „

	Theorie		1.	2.	Mittel
C_{18}	216	68,36	68,31	68,07	68,19
H_{36}	36	11,39	11,68	11,39	11,54
O_4	64	20,25	—	—	20,27
	316	100,00.			100,00.

Turpetholsäure-Anhydrid? — Wenn man Turpetholsäure so lange bei einer Temperatur zwischen 100 und 110° schmilzt, als sie noch Gewichtsverlust erleidet, so bildet sie nach dem Erkalten nicht mehr eine weifse, harte, strahlig-krystallinische Masse, sondern eine gelbliche, zähe, terpenthinartige.

0,1997 Grm. dieser Substanz lieferten 0,4964 Kohlensäure und 0,1991 Wasser,

entsprechend der Formel $2(C_{32}H_{31}O_7)$:

	berechnet			Jalapinol von Mayer *)
C_{64}	384	68,82	68,48	68,65
H_{62}	62	11,11	11,19	11,33
O_{14}	112	20,07	—	20,02
	558	100,00		100,00.

Diese Verbindung besitzt, wie man sieht, dieselbe Zusammensetzung wie das Mayer'sche Jalapinol und könnte als Turpetholsäure-Anhydrid angesehen werden. Indessen will ich dieser Verbindung fürs Erste schon um defswillen

*) Diese Annalen XCV, 149.

kein Gewicht beilegen, weil ich nur eben genug Substanz hatte, um eine einzige Verbrennung anstellen zu können, und auch von anderweitigen Eigenschaften derselben nichts anzuführen vermag.

Einwirkung von Salpetersäure auf Turpethin und seine Derivate. — Salpetersäure wirkt auf Turpethin, Turpethinsäure und Turpetholsäure ähnlich ein wie auf die übrigen Convolvulaceen-Glucoside und deren Derivate. Behandelt man Turpethin oder Turpethinsäure mit Salpetersäure, so werden diese Körper zunächst, wie schon früher bemerkt, in Zucker und Turpetholsäure gespalten. Bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure aber entsteht aus diesen Spaltungsproducten Oxalsäure, und daneben eine andere, vielleicht mit der Fettsäure identische Säure, welche von Mayer Ipomsäure genannt worden ist. Und zwar ist die Oxalsäure nicht nur ein Zersetzungsproduct des Zuckers, sondern auch der Turpetholsäure; denn wenn man reine Turpetholsäure mit Salpetersäure erhitzt, so tritt, gerade wie wenn Convolvulinol-, Jalapinol- oder Scammonolsäure mit Salpetersäure behandelt werden, Oxalsäure neben jener Säure auf. Ich habe letztere Säure aus der Turpetholsäure auf dieselbe Weise dargestellt, wie aus der Scammonolsäure.

0,2066 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,4544 Kohlensäure und 0,1687 Wasser, entsprechend

C	59,98
H	9,07.

Bei der Analyse der aus Scammonolsäure dargestellten Säure erhielt ich 59,75 pC. C und 8,98 pC. H*). Mayer fand die Ipomsäure aus Convolvulin und seinen Derivaten zu-

---

*) Diese Annalen CXVI, 316.

sammengesetzt aus 59,44 Є und 9,01 H, und die aus Jalapin zusammengesetzt aus 59,20 Є und 8,97 H.

Auch die Eigenschaften der aus Turpetholsäure dargestellten Säure fand ich übereinstimmend mit denen jener Säure, welche ich aus Scammonolsäure gewann; nur fand ich für die Säure aus Turpetholsäure den Schmelzpunkt zu 122°, eine Temperatur, welche derjenigen nahe kommt, die Henneberg als Schmelzpunkt der Fettsäure beobachtete (127°), während für die Säure aus Scammonolsäure der Schmelzpunkt bei 104,5° lag, d. h. bei derselben Temperatur, bei welcher nach Mayer die Ipomsäure aus Convolvulin schmilzt *).

Fassen wir zum Schlufs das Ergebnifs vorstehender Untersuchung kurz zusammen, so lautet es folgendermafsen :

Das Turpethin ist dem Jalapin und Scammonin isomer, und mufs, wie diese und sämmtliche bisher untersuchte Convolvulaceenharze, den Glucosiden zugezählt werden, während noch immer kein einer anderen Pflanzenfamilie entstammendes Harz bekannt ist, welches dieser interessanten Gruppe von Verbindungen angehört. Der Spaltungsprocefs des Turpethins wird durch die Formel :

$$\underbrace{Є_{34}H_{56}Θ_{16}}_{\text{Turpethin}} + 6\,H_2Θ = \underbrace{Є_{16}H_{32}Θ_4}_{\text{Turpetholsäure}} + \underbrace{3\,(Є_6H_{12}Θ_6)}_{\text{Zucker}}$$

ausgedrückt.

---

*) Jedenfalls bedarf die sogenannte Ipomsäure noch einer genaueren Untersuchung und ich habe mir das nöthige Material beschafft, um dieselbe vornehmen zu können.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Gieſsen.

Ueber Crotonsäure;

von *Carl Bulk* aus Netphen.

Die nachstehende, auf Veranlassung des Herrn Prof. Will schon im Sommersemester 1865 beendigte Untersuchung hat zum Zweck, die Eigenschaften der aus dem Cyanallyl des Senföls darstellbaren Crotonsäure festzustellen und somit Anhaltspunkte zur Vergleichung mit der anderen Quellen entspringenden, denselben Namen tragenden Säure zu gewinnen. Es war ferner von Interesse, zu ermitteln, ob diese Crotonsäure durch Wasserstoffaddition in Buttersäure überführbar ist, und in welcher Beziehung die so gewonnene Buttersäure zu anderen Buttersäureformen, der sogenannten Gährungsbuttersäure z. B., steht.

Th. Schlippe *) wies zuerst im hiesigen Laboratorium nach, dafs die Crotonsäure Bestandtheil des Crotonöls ist. Er erhielt dieselbe nur in geringer Menge und beschreibt sie als eine ölige Flüssigkeit, die bei — 7° noch nicht erstarrt, sich in reinem, aber nicht in kochsalzhaltigem Wasser löst und mit Alkalien zerfliefsliche, mit Baryt luftbeständige Salze bildet.

Die Crotonsäure, welche Herr Prof. Will **) gemeinschaftlich mit Dr. Körner aus dem im Senföl vorkommenden Cyanallyl durch Einwirkung von Kali darstellte, bildet bei 72° schmelzende, bei 70,5° wieder erstarrende Krystalle;

*) Diese Annalen CV, 12.

**) Daselbst CXXV, 273.

sie riecht der Buttersäure ähnlich und ihr Silbersalz schwärzt sich am Licht. Claus *) untersuchte die aus künstlichem Cyanallyl bereitete Crotonsäure und hält dieselbe für identisch mit der von Will und Körner erhaltenen. Er fand, dafs die löslichen Salze in der Wärme in schwer lösliche basische Salze übergehen, und dafs ein neutrales Bleisalz in sternförmig gruppirten Nadeln, ein basisches Salz in prismatischen Blättchen anschiefst.

Die von mir verwendete Crotonsäure war zunächst aus dem im Senföl vorkommenden und daraus nach dem von Herrn Prof. Will angegebenen Verfahren abgeschiedenen Cyanallyl dargestellt **). Bei öfterem Schütteln genügt ein mehrstündiges Erhitzen des Gemenges von Cyanallyl mit überschüssiger Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren auf 100° zur vollständigen Umwandlung in Crotonsäure. Letztere wird dann durch Destillation des gebildeten Kalisalzes mit wässeriger Schwefelsäure gewonnen.

Aus concentrirten wässerigen Lösungen scheidet sich die Crotonsäure beim Abkühlen in nadelförmigen Krystallen ab, welche keine ausgebildeten Endflächen haben; über Schwefelsäure bilden sich dagegen schöne Krystalle, deren Form von Herrn Prof. A. Knop näher bestimmt wurde. Die Krystalle lassen sich danach als durch Vorwalten von 0 P tafelförmig erscheinende, monoklinometrische Combinationen von 0 P . — P ∞ . + P ∞ . — P . + m P auffassen. Die Messungen ergaben, wegen undeutlicher Spiegelung und Streifung

---

*) Diese Annalen CXXXI, 61.

**) Eine Reihe von Versuchen, das Schwefelcyanallyl durch Erhitzen mit fein zertheiltem metallischem Silber oder Kupfer auf 100 bis 140°, trocken oder bei Anwesenheit von Wasser oder Weingeist in Cyanallyl überzuführen, ergab in so fern negative Resultate, als dabei meist nur ein Theil des Schwefelcyanallyls unter Bildung ölartiger übelriechender Körper zersetzt wurde.

der Flächen (aufser 0 P), nur unsichere Resultate, welche an besseren Krystallen der Correction bedürfen. Es wurde gefunden :

0 P : — P ∞ = 124°30′ (ungefähr).
0 P : + P ∞ = 107° (ungefähr).
— P ∞ : + P ∞ = 120°30′ (ungefähr).
— P : — P = 126°30′ (ungefähr) an der Orthodiagonale.
0 P : — P = 113° (ungefähr).
0 P : + m P = 96° (ungefähr).

Die Fläche m P war nur in Gestalt eines parallelen Paares vorhanden und erinnert an triklinometrische Symmetrie. Spaltbarkeit fand nach 0 P und + m P statt, deutlich aber verschiedenwerthig.

Zur Siedepunktsbestimmung verwendete ich die aus Wasser krystallisirte und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Säure. Sie siedet constant bei 183°,8 (corrigirt 187°) und färbt sich dabei, auch bei längerem Erhitzen, nur unbedeutend. Der Schmelzpunkt liegt bei 72°, der Erstarrungspunkt bei 70°,5. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet die Säure ziemlich stark; sie riecht dabei eigenthümlich, nur entfernt an Buttersäure erinnernd. Durch volumetrische Bestimmung mittelst normaler Natronlösung ergab sich, dafs 1 Th. Crotonsäure bei 15° in 12,07 Th. Wasser löslich ist. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen :

0,3316 Grm. gaben 0,6715 Kohlensäure und 0,2144 Wasser, entsprechend :

	berechnet		gefunden
Θ_4	48	55,81	55,28
H_6	6	6,98	7,20
Θ_2	32	37,21	—
	86	100,00.	

Die Salze der Crotonsäure verhalten sich im Allgemeinen denen der Buttersäure sehr ähnlich. Das durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Natron gebildete Natron-

salz bleibt beim Verdunsten der Lösung im Wasserbade als perlmutterglänzende krystallinische Masse, die ohne zerfliefslich zu sein sich sehr leicht in Wasser löst. Von 97 procentigem Alkohol erfordert 1 Th. des Salzes bei 14° 72,6 Th. zur Lösung. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure bildet das Salz eine strahlig-krystallinische Masse, die bei längerem Erhitzen auf 100°, unter Entwickelung des Geruchs nach Crotonsäure, an Gewicht abnimmt, sich aber dann noch vollständig in Wasser löst; auch scheidet die Lösung beim Kochen kein schwerlösliches basisches Salz ab. Das Kalisalz ist zerfliefslich und bleibt beim Eintrocknen ebenfalls als strahlig-krystallinische Masse zurück. Das in Wasser ziemlich leichtlösliche Barytsalz bildet strahlig gruppirte Krystalle, die im feuchten Zustande, wie das Kali- und Natronsalz, nach Crotonsäure riechen. Die wässerige Lösung der Crotonsäure zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur kohlensaures Zinkoxyd; die gebildete Lösung wird durch Alkohol nicht merklich getrübt, scheidet aber bei längerem Kochen ein weifses Pulver, wahrscheinlich ein basisches Salz ab. Beim Verdampfen im Wasserbade bleiben perlmutterglänzende Krystallschuppen, die sich in Wasser nur theilweise, leicht aber in wässeriger Crotonsäure lösen. Essigsaures Bleioxyd erzeugt in wässerigem crotonsaurem Natron einen weifsen Niederschlag von crotonsaurem Bleioxyd, das in Wasser etwas schwerer löslich ist, als das entsprechende buttersaure Salz. Die Lösung setzt beim langsamen Verdunsten wasserklare, deutlich ausgebildete Krystallnadeln ab, welche beim Trocknen weifs werden. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt mit crotonsaurem Natron einen blaugrünen, Eisenchlorid einen orangefarbenen Niederschlag. Crotonsaures Silber ist ein weifser, käsiger, in heifsem Wasser löslicher Niederschlag, der am Licht sich leicht schwärzt. Aus der heifs gesättigten Lösung setzen sich beim

Erkalten dendritische Krystalle ab, die beim Kochen mit Wasser nur sehr langsam unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt werden.

0,3177 Grm. des Salzes hinterliefsen 0,1784 Silber, entsprechend :

	berechnet $C_4H_5AgO_2$	gefunden
Ag	55,95	56,24 pC.

Metallisches Zink löst sich in wässeriger Crotonsäure unter Wasserstoffentwickelung zu crotonsaurem Zink. Fügt man aber von Zeit zu Zeit etwas verdünnte Schwefelsäure und wenn nöthig auch wieder Zink zu, so geht die Crotonsäure nach und nach vollständig in Buttersäure über. Eben so bildet sich Buttersäure, wenn man eine wässerige Lösung von Crotonsäure mehrere Tage lang mit Natriumamalgam digerirt. Die so entstehende, auf bekannte Weise aus dem Zink- oder Natronsalz abgeschiedene, durch Behandlung mit wasserfreiem Kupfervitriol entwässerte und schliefslich rectificirte Säure hat alle Eigenschaften der gewöhnlichen Buttersäure. Ich fand das spec. Gewicht = 0,9850 bei 13°,5 und den Siedepunkt = 165°; der Erstarrungspunkt liegt bei − 14°, der Schmelpunkt bei − 12° *). Sie ist optisch inactiv, sofern eine 25 Centimeter lange Schicht einer Lösung der Säure in 8 Th. Wasser keine Drehung der Polarisationsebene bewirkte. Zum Ueberflufs ermittelte ich noch die Zusammensetzung der freien Säure wie des Silbersalzes.

1. 0,4280 Grm. gaben 0,8469 Kohlensäure und 0,3405 Wasser.

2. 0,3606 Grm. gaben 0,7121 Kohlensäure und 0,2879 Wasser.

Es entspricht diefs :

	berechnet		gefunden 1.	gefunden 2.
C_4	48	54,54	53,96	53,86
H_8	8	9,09	8,84	8,87
O_2	32	36,37	—	—
	88	100,00.		

*) Reine durch Gährung von Zucker dargestellte Buttersäure ergab bei meinen Versuchen genau dieselben Temperaturen für den Gefrier- und Schmelzpunkt.

Die Salze der aus Crotonsäure durch Natriumamalgam wie durch Zink und Schwefelsäure gebildeten Buttersäure verhalten sich ebenfalls wie die Salze der gewöhnlichen Buttersäure. Sie zeigen im feuchten Zustande den characteristischen Geruch der Säure, lösen sich meist leicht in Wasser und krystallisiren beim langsamen Verdunsten dieser Lösungen. Aus den concentrirten Lösungen wird durch Schwefelsäure die Säure als ölige Schicht abgeschieden. Das Natronsalz wie das Kalisalz sind zerfliefslich und krystallisiren über Schwefelsäure in strahligen oder blumenkohlähnlichen Massen. Das Zinksalz ist eine krystallinische häutige Masse, deren wässerige Lösung durch Alkohol nicht gefällt wird. Das leicht lösliche Bleisalz bildet anfangs ölartige Tropfen, die nach und nach zu strahligen Massen krystallinisch erstarren. Das Kupfersalz ist ein blaugrüner Niederschlag, der sich in heifsem Wasser löst und dann in kleinen Krystallen wieder abscheidet. Das weifse käsige Silbersalz ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in dendritischen Formen. Es wird auch beim längeren Sieden der Lösung nur unbedeutend reducirt.

0,3209 Grm. gaben 0,2862 Kohlensäure und 0,1063 Wasser.

0,2774 Grm. gaben 0,1536 metallisches Silber.

Diefs entspricht :

	berechnet		gefunden
C_4	48	24,61	24,32
H_7	7	3,59	3,68
Ag	108	55,38	55,37
O_2	32	16,42	—
	195	100,00.	

Es ergiebt sich hieraus, dafs die Crotonsäure, indem sie durch Aufnahme von Wasserstoff in Buttersäure überführbar ist, in diesem Verhalten von den anderen in dieser Richtung untersuchten Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ abweicht, ein

Resultat, welches mit der vorläufigen Angabe von Körner *) im Widerspruch steht.

Ich habe mich ferner noch überzeugt, dafs die aus künstlichem, nach der Angabe von Claus **) bereitetem Cyanallyl dargestellte Crotonsäure im Wesentlichen dieselben Eigenschaften hat, wie die Säure aus dem Cyanallyl des Senföls.

Einige Versuche über das Verhalten der Crotonsäure gegen Brom ergaben die nachstehenden Resultate. Versetzt man die wässerige Lösung der Crotonsäure mit Brom, so verschwindet letzteres sehr schnell und die Flüssigkeit bleibt, wenn kein Ueberschufs von Brom angewendet wird, vollkommen wasserhell, andernfalls färbt sie sich gelb. Die mit Brom genau gesättigte Lösung hinterläfst beim Verdampfen im Wasserbade oder im leeren Raum über Schwefelsäure ein Gemenge einer festen und einer syrupartigen, fortwährend Dämpfe von Bromwasserstoff aushauchenden Säure. Läfst man Bromdampf auf krystallisirte Crotonsäure einwirken, so erzeugt sich nur die feste Säure; mischt man dagegen beide in wässeriger Lösung, so entsteht vorzugsweise der syrupartige Körper. In ätherischer Lösung scheint das Brom nicht auf Crotonsäure einzuwirken. Durch Neutralisiren der in einer wässerigen Crotonsäurelösung von bestimmtem Gehalt mit Brom entstehenden Säuren mittelst normaler Natronlauge überzeugte ich mich, dafs bei Gegenwart von Wasser durch Substitution auch Bromwasserstoff gebildet wird, jedoch nicht in einem einer bestimmten Gleichung entsprechenden Verhältnifs, wahrscheinlich weil mit einer geringen Aenderung der Bedingungen verschiedene Mengen der bromreicheren festen und der bromärmeren syrupartigen

*) Diese Annalen CXXXVII, 233.

**) a. a. O.

Säure entstehen *). Die durch Umkrystallisiren gereinigte Säure bildet wasserhelle, dem monoklinometrischen System angehörende Krystalle. Sie schmilzt bei 78^0, erstarrt bei 75^0,5 und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Eine Bestimmung des Bromgehalts entspricht eher der Formel der Dibromcrotonsäure, $C_4H_4Br_2O_2$, als der der Dibrombuttersäure, ohne dafs ich hiermit entscheiden will, welches die wahre Zusammensetzung der festen Säure ist.

0,3056 Grm. gaben 0,4720 Bromsilber.

	gefunden	$C_4H_4Br_2O_2$	$C_4H_6Br_2O_2$
Brom in 100 Th.	65,72	65,57	65,0.

Das in Wasser sehr leicht lösliche Natronsalz dieser Säure bildet perlmutterglänzende faserige Krystalle; das ebenfalls krystallinische Kalisalz ist zerfliefslich. Das Silbersalz ist ein weifser, in Wasser nur schwer löslicher Niederschlag, der selbst kurze Zeit nach der Fällung von Salpetersäure nur theilweise aufgenommen wird. Beim Kochen mit Wasser wird der ganze Silbergehalt als Bromsilber ausgeschieden, während die überstehende Flüssigkeit eine stark saure Reaction annimmt. — Die neben der festen Säure sich bildende unkrystallisirbare, beim Verdampfen sich bräunlich färbende Verbindung ist nach der Behandlung mit Wasser eine klare, zähe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Masse, die auch beim Verdampfen der alkoholischen oder ätherischen Lösung oder bei nochmaliger Behandlung mit Brom nicht krystallinisch wird. Sie löst sich in kohlensaurem Natron unter Aufbrausen, und diese Lösung hinterläfst beim Eintrocknen über Schwefelsäure ein amorphes, zerfliefsliches

---

*) 5 CC. der angewendeten wässerigen Crotonsäure sättigten z. B. 5,15 CC. normaler Natronlösung. Nach der Behandlung mit Brom waren dagegen erforderlich für 5 CC. der gebromten Säure 10,66 CC. Natronlösung, für 2,6 CC. der gebromten Säure 5,81 CC. Natronlösung.

Salz. Das aus diesem Salz durch Vermischen mit salpetersaurem Silber bereitete Silbersalz ist ein gelblichweifser Niederschlag, der schon nach kurzer Zeit in Salpetersäure unlösliches Bromsilber enthält. Die nachstehenden Analysen, welche mit der im leeren Raum getrockneten Säure von verschiedenen Bereitungen ausgeführt sind, zeigen nur, dafs die Säure weit weniger Brom enthält, als die feste. Vielleicht ist dieselbe der Hauptmasse nach Monobromcrotonsäure.

1. 0,2671 Grm. gaben 0,3307 Bromsilber.
2. 0,3251 „ „ 0,3896 „
3. 0,6513 „ „ 0,7722 „

Diefs entspricht :

	gefunden			$C_4H_5BrO_2$
	1.	2.	3.	
Brom in 100 Th.	52,76	50,99	50,45	48,48.

Ueber einige Abänderungen an dem Verbrennungsofen mit Bunsen'schen Lampen und v. Babo'schem Gestell;

von *Emil Erlenmeyer.*

Wer mit dem von A. W. Hofmann im Bd. CVII, S. 37 dieser Annalen beschriebenen Verbrennungsofen ein paar Elementaranalysen ausgeführt hat, der mag mit keinem anderen Ofen mehr arbeiten. Ich habe mir vor mehreren Jahren zwei dieser Oefen — einen fünfreihigen und einen dreireihigen — von London kommen lassen und damit alle Verbrennungen gemacht und machen lassen, welche innerhalb 3 Jahren in meinem Laboratorium vorkamen. Wenn man 2 bis 3 Verbrennungen ausgeführt hat, so ist man im Stande,

an verschiedenen Stellen des Verbrennungsrohrs alle nur zu wünschenden Hitzgrade mit Leichtigkeit hervorzubringen.

Der Apparat an sich läfst nichts zu wünschen übrig, und gerade defshalb drängt sich dem, der seine Vorzüge kennt, die Frage auf, warum der Hofmann'sche Ofen nicht eben so in allen deutschen Laboratorien eingeführt ist, wie man ihn in allen englischen findet? Diese Frage ist, wie mir scheint, nicht schwer zu beantworten. Während der Preis des Hofmann'schen Ofens für englische Verhältnisse ein mäfsiger ist, mufs er für deutsche Verhältnisse als ein ziemlich hoher bezeichnet werden, der durch Fracht und Zoll nicht unerheblich erhöht wird. Dazu kommt aber der Umstand, dafs in Deutschland verschiedene andere Verbrennungsöfen, besonders der mit Bunsen'schen Lampen und v. Babo'schem Gestell, angefertigt werden und um ziemlich niedrigen Preis zu haben sind. Ich selbst habe mit einem Ofen der letzteren Art einige Jahre gearbeitet. Seitdem aber die Hofmann-schen Oefen in mein Laboratorium gekommen waren, hat Niemand mehr mit jenem arbeiten wollen. Es kam mir defshalb der Gedanke, zu versuchen, ob sich der so verdrängte Ofen nicht durch einige Abänderungen verbessern liefse. Es ist mir diefs nun auch, wie ich glaube, so weit gelungen, dafs man mit dem verbesserten Ofen *fast* eben so bequem arbeiten kann, wie mit dem Hofmann'schen.

Da die Abänderungen, welche Herr P. Desaga mit grofsem Geschick ausgeführt hat, nur das Gestell betreffen und die wesentlichsten davon an jedem v. Babo'schen Gestell mit Leichtigkeit angebracht werden können, so will ich es nicht unterlassen, dieselben in weiteren Kreisen bekannt zu machen.

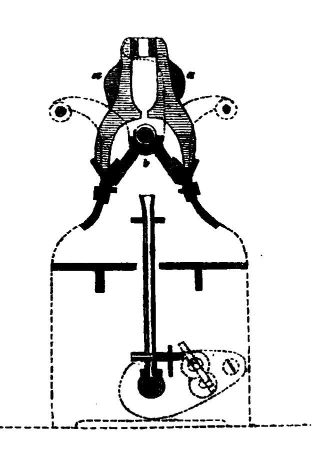
Der Vorzug des v. Liebig'schen Kohlenofens und des Hofmann'schen Gasofens — in welch letzterem die aschegebenden verbrennlichen Kohlen durch aschefreie unverbr-

liche Thoncylinder ersetzt sind, bestehen, wie mir es scheint, hauptsächlich darin, dafs die Erhitzung des Verbrennungsrohrs *von allen Seiten gleichmäfsig und fast nur durch strahlende Wärme bewirkt werden kann*, während bei dem v. Babo'schen Ofen die Erhitzung von unten durch die directen Flammen der Bunsen'schen Lampen weit stärker ist als von der Seite und von oben. Es ereignet sich daher sehr leicht, dafs die Röhre springt oder zwischen den Stegen, auf denen sie ruht, heruntersinkt oder sich an verschiedenen Stellen aufbläht. Auch wenn man eine Metallrinne oder ein Drahtgeflecht als Unterlage nimmt, so kann doch der erste und letzte Unglücksfall leicht eintreten. Es gehört wenigstens die angestrengteste Aufmerksamkeit und lange Uebung dazu, um mit dem v. Babo'schen Ofen eine normal verlaufende Verbrennung fertig zu bringen.

Die Aufgabe der Verbesserung bestand also darin, die directe Wirkung der Flammen zu beseitigen und die Leitungswärme so viel wie möglich in strahlende, von allen Seiten gleichmäfsig dem Verbrennungsrohr zuströmende umzuwandeln.

Ich habe zu dem Ende dem Verbrennungsrohr eine Unterlage von gebranntem feuerfestem Thon gegeben, die ungefähr die doppelte Breite des Verbrennungsrohrs hat. Um die Berührungsstellen zwischen diesem und der Unterlage möglichst zu verringern, hätte man sie am Besten eine ebene sein lassen. Um aber dem Verbrennungsrohr ein möglichst sicheres Lager zu geben, wählte ich eine Hohlkehle mit relativ grofsem Radius. Diese wird von den Flammen der Bunsen'schen Lampen sehr rasch ins Glühen versetzt und sendet ihre Wärmestrahlen der unteren Hälfte der Verbrennungsröhre zu.

Den Thonkacheln, welche an dem v. Babo'schen Gestell den Schornstein bilden, habe ich eine Form gegeben,



wie die nebenstehende Zeichnung unter *a a* darstellt. Die Nase an denselben ist verhältnifsmäfsig dünn in der Masse, und da die Flamme beständig an ihnen hergleitet, so wird sie sehr rasch glühend. Sie repräsentirt gewissermafsen ein Stück des Brückenbogens, wie man ihn in dem v. Liebig'schen Ofen durch eine glühende Kohle herzustellen pflegt. Die ihr gegenüberstehende Nase bildet ein zweites Bogenstück. Auf diese Weise kommt mit dem Verbrennungsrohr an keiner Stelle die Flamme in directe Berührung; denn durch die breitere Hohlkehle ist die Flamme genöthigt, sich entfernt von dem Rohr zu halten. Durch den Bogen, welchen beiderseitig die überragende Nase bildet, ist ihr Weg bezeichnet, und zwischen den beiden Nasen tritt sie ebenfalls entfernt vom Verbrennungsrohr in den Schornstein. Sie füllt den Zwischenraum zwischen den beiden Bogenstücken aus und bildet so zu sagen den Schlufsstein des Gewölbes, der ebenfalls seine Wärmestrahlen auf den oberen Theil des Verbrennungsrohrs entsendet.

Man hat so von allen Seiten *fast* nur strahlende Wärme theils von glühendem Thon, theils von der die Verbrennungsröhre in gebührender Entfernung umspielenden Flamme.

Ein in der genannten Weise veränderter Verbrennungsofen ist bei mir seit etwa 1 Jahre tagtäglich in Gebrauch, und ich habe mich überzeugt, dafs man *ähnlich* wie bei dem Hofmann'schen Ofen, *der wohl durch keine Einrichtung vollkommen erreicht wird*, nicht allein durch Vergröfserung

und Verkleinerung *) der Flammen, sondern auch durch Aufsetzen und Abheben oder Verschieben der seitlichen Kacheln oder selbst durch Umkehren derselben, so dafs die Nase nach aufsen gerichtet ist, alle wünschenswerthen Hitzgrade an den verschiedenen Stellen des Verbrennungsrohrs zu erzeugen im Stande ist.

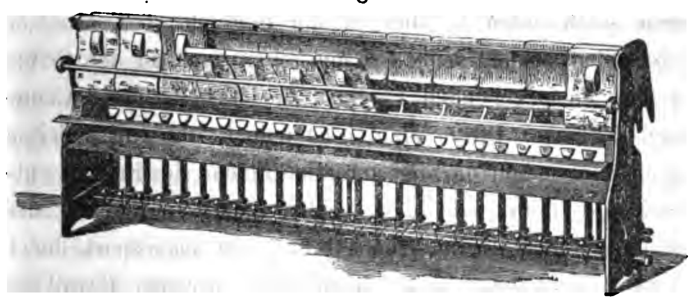
Um eine Vorstellung von der Höhe der Temperatur zu geben, welche man damit hervorzubringen vermag, will ich nur anführen, dafs man mit vollem Feuer ein leeres böhmisches Verbrennungsrohr in 10 Minuten — vom Anzünden gerechnet — zu einem Band zusammenschmelzen kann **).

---

*) Ich habe häufig darüber klagen hören und selbst darüber zu klagen gehabt, dafs die Flammen an dem v. Babo'schen Ofen so leicht zurückschlagen, besonders wenn man sie etwas kleiner stellen will. Die Lampen an diesen Oefen waren so eingerichtet, dafs die Luft zu dem Gase durch zwei an dem Fufse des Mischrohrs gegenüberliegende Oeffnungen eintrat; eine geringe Bewegung der Luft, welche sich durch die beiden Oeffnungen fortpflanzte, mufste nothwendig dem Gasstrom für einen Augenblick dieselbe Richtung geben, so dafs momentan kein Gas an die obere Mündung des Mischrohrs gelangte, in Folge dessen schlug die Flamme zurück. Ich habe mir defshalb Lampen anfertigen lassen, welche nur an *einer* Seite des Mischrohrs eine Oeffnung haben. Dadurch ist die Möglichkeit des Zurückschlagens sehr bedeutend vermindert; sie wird nahezu vollkommen beseitigt, wenn man das Mischrohr so dreht, dafs die Luftöffnung nach derselben Richtung schaut, wie die Augen des Experimentators.

**) Ich mufs freilich hierzu bemerken, dafs ich mir, um von dem sich in jedem Augenblick verändernden Gasverbrauch im Laboratorium unabhängig zu sein, für den Verbrennungsofen eine besondere Leitung von der Strafse aus habe anlegen lassen. Das Rohr, welches das Gas von der Strafse in die Gasuhr führt, hat eine Weite von 2,5 CM. und eine Länge von etwa 8 Meter, das Rohr von der Gasuhr bis zum Verbrennungsofen ist 2 CM. weit und etwa 2 Meter lang. Diese Einrichtung ist unstreitig der vorzuziehen, welche ich früher hatte, und welche ich auch in anderen Laboratorien gefunden habe, den Verbrennungsofen

Um möglichst bequem mit der verbesserten Einrichtung arbeiten zu können, haben wir auch an dem Gestell selbst noch einige Verbesserungen angebracht, die jedoch keiner näheren Beschreibung bedürfen, da sie ohne Weiteres aus der unten stehenden Zeichnung ersichtlich sind.



Ueber einen practischen Apparat zum Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren;

von *Demselben.*

Nachdem ich alle bis jetzt beschriebenen und eine Anzahl selbst construirter Apparate zum Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren durchprobirt habe, bin ich schliefslich bei dem hier zu beschreibenden Luftbad stehen geblieben.

---

direct mit der Gasuhr zu verbinden, durch welche das Gas für das ganze Laboratorium hindurchgeht.

Was die Anlage- und Reparaturkosten betrifft, so halte ich die Einrichtung einer besonderen Leitung sogar für vortheilhafter, als die Aufstellung eines eigenen Gasometers, wozu es in vielen Fällen noch an dem geeigneten Raume gebricht.

Der Gasverbrauch des Ofens stellt sich so, dafs bei einer Verbrennung der einzelne Brenner in der Stunde 2 bis 3 Cubikfufs verzehrt.

Dasselbe besteht aus einem parallelepipedischen Kasten von Eisenblech, der, mit Ausnahme einer kleinen Oeffnung zum Einsetzen eines Thermometers auf der oberen Fläche, rings herum geschlossen ist. Ueber denselben ist ein eben so geformter Mantel von Eisenblech gestürzt, dessen Dimensionen nach allen Richtungen um ungefähr 6 Centimeter gröfser sind, damit seine Flächen oben und an den Seiten von den entsprechenden Flächen des Kastens um 3 Centimeter abstehen. Dieser Mantel ist jedoch nur von 5 Seiten geschlossen, indem die der untersten Fläche des Kastens entsprechende fehlt. In den beiden kleinsten Flächen des Kastens und Mantels sind runde Oeffnungen ausgespart, durch welche 2 bis 4 oder mehr Stücke von eisernen Gasröhren so eingeschoben werden, dafs ihre offenen Enden beiderseitig etwa um 3 Centimeter hervorragen. An die 4 unteren Ecken des Kastens sind eiserne Füfse von solcher Höhe angeniedet, dafs eine unter den Kasten gestellte brennende Bunsen'sche Lampe die untere Fläche desselben gerade mit der Spitze ihrer Flamme berührt. Der Kasten wird so gestellt, dafs die Röhren vollkommen horizontal liegen; die zugeschmolzenen Röhren werden in die Gasröhren *) eingeschoben und je nach der gewünschten Temperatur mit einer oder mehreren einfachen oder dreifachen Bunsen'schen Lampen erhitzt.

Es ist kaum nöthig, die Vortheile besonders hervorzuheben, welche 1) durch den übergestürzten Mantel, 2) durch die vollkommen horizontale Lage der zugeschmolzenen

---

*) Es braucht kaum erwähnt zu werden, dafs man statt der dauerhaften Gasröhren auch weniger dauerhafte aus Eisenblech anwenden kann. Eben so kann man dem Kasten jede beliebige andere Form geben, wesentlich ist nur der Mantel und die horizontale Lage der an beiden Seiten offenen Hülsen.

Röhren in offenen Hülsen erreicht werden. Ich will nur erwähnen, dafs in den *beiderseits offenen* eisernen Röhren, welche zur Aufnahme der zugeschmolzenen Röhren dienen, dieselbe Temperatur vorhanden ist, welche das oben eingesetzte Thermometer anzeigt; ferner, dafs wenn ein Rohr auch mit der allergröfsten Heftigkeit explodirt, der Apparat, der weder beschwert noch mit seinen Füfsen an der Unterlage befestigt zu werden braucht, sich nicht vom Platze rührt. Das Thermometer bleibt vollkommen unversehrt und es explodirt keine der anderen zugeschmolzenen Röhren mit, wenn nicht die Gründe dazu in ihr selbst vorhanden sind.

Herr Mechanikus Desaga in Heidelberg verfertigt diese Apparate in allen nur gewünschten Gröfsen und mit jeder beliebten Anzahl von Röhren. Da ich solche Oefen seit etwa einem Jahr benutze und im Vergleich zu anderen Einrichtungen sehr vortheilhaft gefunden habe, so wollte ich nicht versäumen, auf dieselben aufmerksam zu machen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck *).

I. Ueber einige Harze (Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali);

von *H. Hlasiwetz* und *L. Barth.*

Als Fortsetzung unserer früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand **) berichten wir hier noch über die Re-

*) Aus d. Sitzungsberichten d. K. Acad. d. Wissensch. zu Wien mitgetheilt.

**) Diese Annalen CXXXIV, 265; CXXXVIII, 61.

sultate, die mit den Harzen von Xanthorrhoea hastilis (Acaroïdharz), von Ferula persica (Sagapenum), von Pastinaca opopanax (Opopanax), dann mit der Myrrhe, dem Aldehydharz und Acrylharz erhalten wurden, und haben nur vorauszuschicken, dafs wir stets blofs die durch Auflösen in Alkohol, Abdestilliren dieser Lösung und Fällung des Rückstandes mit Wasser gereinigten Pflanzenharze verwendet haben. Wie in unseren früheren Versuchen wurden auf einen Theil Harz drei Theile festes Aetzkali angewendet.

Die wesentlichen Zersetzungsproducte fanden sich wie früher immer in dem ätherischen Auszug der mit Schwefelsäure abgesättigten Schmelze.

Aus der von diesem Auszug getrennten wässerigen Flüssigkeit erhielten wir keine anderen Producte.

Mit Ausnahme eines neuen Körpers aus dem Opopanax waren alle diefsmal erhaltenen Zersetzungsproducte identisch mit den schon früher beschriebenen, und unsere lange Beschäftigung mit denselben machte das Wiedererkennen sehr leicht. Wir haben jedoch alle Sorgfalt auf das Vergleichen derselben verwendet und auch einige derselben nochmals analysirt.

Acaroïdharz.

Nach den Erfahrungen von Stenhouse enthält dieses Harz etwas Zimmtsäure und Benzoësäure präformirt, liefert bei der trockenen Destillation Phenylsäure neben kleinen Mengen Benzol und Cinnamol, und bei der Oxydation mit Salpetersäure Pikrinsäure (diese Annalen LVII, 84).

Bekanntlich ist das Harz ein geschätztes Material zur Darstellung der letzteren Säure in den chemischen Fabriken.

Diese Thatsachen liefsen uns erwarten, dafs das Acaroïdharz zu denjenigen gehört, die mit Kali oxydirt Paraoxybenzoësäure geben, und wir fanden wirklich, dafs die Aus-

beute an dieser Säure so reichlich ist, dafs es zur Darstellung derselben am meisten empfohlen werden kann.

Das Harz verschmilzt leicht unter Entwickelung eines aromatischen Dampfes, und beim Absättigen der Schmelze scheidet sich sehr wenig unzersetzt aus. Bedeutend ist die Menge flüchtiger Fettsäuren, die sich bilden. Aus dem ätherischen Auszug krystallisirt nach dem Verjagen des Aethers bald eine ansehnliche Menge *Paraoxybenzoësäure.* In den braunen Mutterlaugen dieser fanden wir aufserdem etwas *Resorcin*, die von uns zuerst aus der Benzoë erhaltene *Doppelverbindung von Protocatechusäure und Paraoxybenzoësäure* *) und *Brenzcatechin.*

Der Gang, diese Körper zu isoliren, war folgender :

Die mit Wasser verdünnte Mutterlauge wurde mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann wieder mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether löste das Resorcin und das Brenzkatechin, die ihres Theils durch essigsaures Bleioxyd getrennt und in bekannter Weise gereinigt wurden.

Die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde wieder mit Schwefelsäure übersättigt und nochmals mit Aether behandelt.

Nunmehr löste der Aether die Doppelsäure und die Reste von Paraoxybenzoësäure. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde auf dem Wasser-

---

*) Die Analyse der letzteren (vgl. diese Annalen CXXXIV, 278) ergab :

0,2952 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0336 Wasser.

0,2606 Grm. trockene Substanz gaben 0,549 Kohlensäure und 0,0962 Wasser.

$\Theta_{14}H_{12}\Theta_7$		gefunden
C	57,5	57,5
H	4,1	4,1
$\Theta_{14}H_{12}\Theta_7$	berechnet	gefunden
2 $H_2\Theta$	11,0	11,3.

bade von der gröfsten Menge der vorhandenen flüchtigen Säuren befreit und dann durch wiederholte Behandlung mit Bleizuckerlösung die beiden Säuren geschieden.

Der Bleiniederschlag enthält nach der ersten Fällung bei weitem nicht die ganze Menge vorhandener Doppelsäure, weil noch Essigsäure gegenwärtig ist, in der ein Theil des Niederschlags sich wieder löst. Darum mufs die von der Fällung getrennte und mit Schwefelwasserstoff entbleite Flüssigkeit nochmals eingedampft, der trockene Rückstand wieder gelöst und gefällt werden u. s. w.

Von 18 Loth gereinigten Harzes erhielten wir 36 Grm. Paraoxybenzoësäure, 4 Grm. Resorcin, etwa 5 Grm. Brenzcatechin und $6^1/_2$ Grm. der Doppelsäure.

Sagapenum.

Es bedarf sehr anhaltenden Schmelzens, um das Sagapenum mit Kali zu oxydiren, aber die Zersetzung ist dann so vollständig, dafs beim Absättigen der Schmelze nur sehr wenig einer humusartigen Substanz sich ausscheidet.

Der ätherische Auszug hinterläfst einen krystallisirbaren Syrup. Mit Wasser verdünnt und mit Bleilösung behandelt, fällt eine ganz geringe Menge eines grauen Niederschlags, der mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine Spur eines noch stark gefärbten, undeutlich krystallinischen Körpers liefert, dessen Reaction mit Eisenchlorid roth ist, der seiner geringen Menge wegen aber nicht so weit gereinigt werden konnte, um zu vergleichen, ob er, was wahrscheinlich ist, mit den Körpern von ähnlichem Verhalten aus der Benzoë und dem Drachenblut übereinkommt *).

Die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit entbleit und eingedampft lieferte viel *Resorcin*, und es könnte, ginge

*) Diese Annalen CXXXIV, 281.

die Oxydation des Harzes leichter von statten, das Sagapenum als ein gutes Material zur Gewinnung des Resorcins bezeichnet werden.

0,2812 Grm. Substanz gaben 0,671 Kohlensäure und 0,148 Wasser.

	$C_6H_6O_2$	gefunden
C	65,5	65,1
H	5,5	5,6.

Flüchtige Fettsäuren fanden sich beim Sagapenum nur Spuren.

Opopanax.

Dieses Harz verschmilzt mit Kali nicht schwer und giebt beim Absättigen der Schmelze wenig Ausscheidung.

Der ätherische Auszug gab nach dem Abdestilliren einen Rückstand, der mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wurde.

In dem Niederschlag ist eine Verbindung enthalten, die wir bisher noch nicht beobachtet hatten.

In der davon abgelaufenen Flüssigkeit fanden wir nur *Protocatechusäure* und etwas *Brenzcatechin.*

Dafs wir die Protocatechusäure diefsmal vornämlich in der von der Bleifällung getrennten Flüssigkeit und nur Spuren derselben in dem Niederschlage fanden, mufs daher rühren, dafs die Menge freier Säure in der Flüssigkeit vor der Fällung grofs genug war, um das Bleisalz der Protocatechinsäure in Lösung zu erhalten, während die schwerer lösliche Verbindung des neuen Körpers herausfallen konnte.

Der Bleiniederschlag wurde unter heifsem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die entbleite Flüssigkeit gab bei starker Concentration Krystalle, die durch Thierkohle entfärbt werden konnten. Sie schiefsen langsamer an, als die der Protocatechusäure, und wenn man die erste spärliche Krystallisation entfernt, entfernt man damit auch den kleinen

Antheil dieser Säure, die der ersteren Menge noch eine schwach grüne Eisenreaction ertheilt.

Die wässerige Lösung der reinen Substanz, ziemlich stark sauer von Reaction, giebt mit Eisenchlorid eine röthlich-gelbe Färbung, reducirt Trommer'sche Kupferlösung, Silberlösung aber erst auf Zusatz von Ammoniak in der Hitze, wird von Alkalien nicht verändert und giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak keine Niederschläge mit Chlorbaryum und Chlorcalcium.

Ueber die Zusammensetzung dieser Säure werden wir später berichten. Zu einer vollständigen Untersuchung reichte bis jetzt unser Material nicht aus, dessen gröfster Theil uns überdiefs durch einen Zufall verloren ging. Für diefsmal müssen wir uns darauf beschränken, anzuführen, dafs dieses Harz eine Besonderheit bietet, die bei der weiteren Prüfung seiner Bestandtheile beachtet werden mufs.

Die *Myrrhe* oxydirt sich schwierig und nur zum kleinen Theil mit Kali; die Hauptmenge scheidet sich aus der angesäuerten Schmelze als zähes Harz wieder ab.

Die wesentlichsten Producte der Oxydation sind Protocatechusäure und etwas Brenzcatechin.

Vom *Aldehydharz* und dem *Acrylharz* können wir nur angeben, dafs die Zersetzung sehr schwer und unvollständig von statten geht.

Sie verhalten sich auffallender Weise in dieser Beziehung wie die Harze von der Natur des Colophoniums.

Bei beiden entstehen nur Spuren eines in Aether löslichen, wie es scheint auch krystallinischen Körpers mit rother Eisenreaction.

II. Künstliche Harzbildung;

von *Denselben.*

Aus den vorstehenden und den früher mitgetheilten Versuchen geht hervor, dafs die Harze sehr verschiedener Pflanzen sich bei der Oxydation durch Kali bis zu einem gewissen Grade ähnlich verhalten.

Ein beträchtlicher Theil jedes Harzes zersetzt sich wie bei der trockenen Destillation in flüchtige Verbindungen, aromatisch riechende Dämpfe, Kohlenwasserstoffe u. dgl., ein anderer, seiner Menge nach wechselnder Theil scheidet sich wieder harzig aus, oder es bilden sich humusartige Producte; niemals fehlen Essigsäure und ihre nächsten Homologen.

Daneben aber erhält man vornämlich :

1. *Protocatechusäure*, $\mathrm{C_7H_6O_4}$. — Aus Guajak, Benzoë, Drachenblut, Asa fötida, Myrrha, Acaroïdharz, Opopanax.

2. *Paroxybenzoësäure*, $\mathrm{C_7H_6O_3}$. — Aus Benzoë, Drachenblut, Aloë, Acaroïdharz.

3. *Phloroglucin*, $\mathrm{C_6H_6O_3}$. — Aus Drachenblut, Gummigutt.

4. *Resorcin*, $\mathrm{C_6H_6O_2}$. — Aus Galbanum, Asa fötida, Ammoniakgummiharz, Sagapenum, Acaroïdharz. (Wahrscheinlich aus allen Umbelliferon liefernden Harzen.)

Das bei den Protocatechusäure liefernden Harzen auftretende *Brenzcatechin* ist jedenfalls nur ein secundäres Zersetzungsproduct dieser Säure, und ein ähnliches secundäres Product ist vielleicht auch der immer nur in kleinen Mengen auftretende mehrfach erwähnte Körper mit der rothen Eisenreaction.

Vereinzelt ist das Auftreten des Orcins bei der Aloë, der Isuvitinsäure und der Brenzweinsäure beim Gummigutt.

Die vier Hauptproducte : die Protocatechusäure, die Paraoxybenzoësäure, das Phloroglucin und das Resorcin erhal-

man meist so reichlich, dafs man annehmen mufs, sie seien Zersetzungsproducte der wesentlichen Bestandtheile und nicht die zufälliger und wechselnder Beimengungen.

Es ist nun ferner nachgewiesen worden, wie in einigen Fällen diese Producte aus anderen krystallisirten, nicht harzigen Bestandtheilen der Harze entstehen können, so die Protocatechusäure aus der Ferulasäure, die Paraoxybenzoësäure aus der Paracumarsäure.

Das Phloroglucin ist als ein sehr häufiges Zersetzungsproduct gewisser Verbindungen erkannt worden, die entweder wahre Glucoside sind (Phloridzin, Quercetin . . .), oder solcher, die ihrer den zusammengesetzten Aethern analogen Constitution nach als *Phloroglucide* bezeichnet werden könnten: Verbindungen, in denen das Phloroglucin die Rolle des Zuckers spielt (Maclurin, Phloretin . . .).

Das Resorcin steht im nächsten Zusammenhange mit dem Umbelliferon *), dessen Derivation aus den näheren krystallisirten Bestandtheilen der Harze noch zu erforschen bleibt; die flüchtigen Fettsäuren endlich können theils primäre Zersetzungsproducte sein (Ferulasäure), meistens aber werden sie als secundäre betrachtet werden müssen, wie sie sich bei so vielen Oxydationsprocessen aus den verschiedenartigsten Verbindungen bilden.

Die Formeln der genannten Zersetzungsproducte zeigen, dafs sie selbst im System nicht weit auseinander stehen und Glieder (oder Isomere derselben) folgender Reihen sind:

Є_6H_6	Phenol,
$\text{Є}_6H_6\Theta$	Phenylalkohol,
$\text{Є}_6H_6\Theta_2$	Oxyphensäure, Hydrochinon, *Resorcin*,
$\text{Є}_6H_6\Theta_3$	*Phloroglucin*, Pyrogallussäure,

*) Siehe den folgenden Abschnitt.

C_7H_6 Toluylen,
$C_7H_6\Theta$ Benzaldehyd,
$C_7H_6\Theta_2$ Benzoësäure,
$C_7H_6\Theta_3$ *Paraoxybenzoësäure*, Oxybenzoësäure, Salicylsäure,
$C_7H_6\Theta_4$ *Protocatechusäure*, Carbohydrochinonsäure,
$C_7H_6\Theta_5$ Gallussäure,

C_7H_8 Toluol,
$C_7H_8\Theta$ Benzalkohol, Kresylalkohol,
$C_7H_8\Theta_2$ Toluylsäure, Guajacol, *Orcin*,

und man kann auf die Vermuthung kommen, dafs man in den Harzen, welche diese Producte liefern, Uebergangsglieder dieser Verbindungen nach unbestimmten Proportionen (wenn dieser Ausdruck noch gebraucht werden darf) zu suchen habe.

Man würde sich hierüber Aufschlufs verschaffen, wenn man irgend ein Glied dieser Reihen künstlich in ein Harz überführen, und aus diesem die von den natürlichen Harzen erhaltenen Zersetzungsproducte wieder darstellen könnte.

Die Beschaffenheit eines Harzes setzt im Allgemeinen die flüssige oder verflüssigte Form einer Verbindung voraus, und es müfste daher das Nächste sein, mit den flüssigen Substanzen aus den genannten Reihen die Versuche zu beginnen.

Mit Absicht hat man bisher solche Verharzungsversuche noch nicht angestellt, und wo man auf harzige Producte stiefs, waren sie immer nur lästige Begleiter der Reactionen, um die man sich selten weiter gekümmert hat.

Aber man kann diese zufällig gemachten Erfahrungen benutzen, die Mittel aufzufinden, die natürlichen Harze künstlich nachzubilden, und sich dadurch eine Vorstellung zu verschaffen, wie diese Körper in den Pflanzen entstehen mögen.

Es gehört, wie man weifs, zu den characteristischen Eigenschaften mancher Aldehyde, sich leicht in harzige Pro-

ducte umzusetzen, und das Bittermandelöl wurde daher zunächst gewählt, um zu erfahren, ob es sich nicht in Benzoëharz überführen lasse. Bekanntlich sind es besonders starke Alkalien und concentrirte Säuren, die diese verharzende Wirkung äufsern, und nach einigen Vorversuchen fand man bald in der wasserfreien Phosphorsäure eines der Mittel, die Verharzung einiger Verbindungen, darunter die des Bittermandelöls, einzuleiten.

Die folgenden Versuche sind von dem einen von uns (Hlasiwetz) in Gemeinschaft mit Hrn. Grafen Grabowski ausgeführt.

Bittermandelölharz.

Trägt man in Bittermandelöl, welches sich in einem weitmündigen, mit einem Glasstöpsel verschliefsbaren Gefäfs befindet, wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Partieen ein, so erwärmt sich das Ganze beträchtlich, und kühlt man nicht gut ab, so findet, nachdem unter stetem Umrühren mit einem Glasstab so viel Phosphorsäure eingetragen ist, dafs die Masse eine breiige Consistenz hat, unter starker Bräunung eine tiefgehende Zersetzung statt.

Läfst man das Gemisch 12 bis 24 Stunden an einem mäfsig warmen Orte stehen, so findet man es nach dieser Zeit erhärtet, und warmes Wasser, welches man hinzu bringt, weicht es nur sehr allmälig wieder auf. Das Oel hat sich hierbei in eine braunschwarze klumpig-bröckliche Masse verwandelt, die, nachdem man sie zerrieben, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet hat, von Alkohol nur zum kleinsten Theil gelöst wird.

Der braune alkoholische Auszug hinterläfst beim Verdunsten ein mehr oder weniger sprödes, grünbraunes Harz, welches noch etwas nach dem Oel riecht, bei längerem Er-

wärmen auf dem Wasserbade aber diesen Geruch ganz verliert.

Das was der Alkohol ungelöst gelassen hatte, das Hauptproduct dieser weitgegangenen Zersetzung, ist eine nach dem Trocknen zu einem staubigen Pulver zerfallende braune Substanz von den äufseren Eigenschaften der Humuskörper, und gegen Lösungsmittel, selbst gegen ätzende Laugen, sehr indifferent.

Vermeidet man aber bei der Reaction der Phosphorsäure auf das Oel sorgfältig jede Erhitzung und trägt nur so viel Phosphorsäure ein, dafs das Gemisch die Consistenz eines breiigen Syrups hat, so färbt es sich nur gelbbräunlich, wird aber nach einigen Tagen, bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, gleichfalls fest.

Behandelt man nun mit warmem Wasser, so erhält man zunächst nur eine, durch unzersetztes Oel flüssige dickliche Masse, die aber, nachdem sie gut ausgewaschen und vom Wasser getrennt ist, auf einer Schale im Wasserbade, wobei das überschüssige Oel verjagt wird, leicht zu einem in der Wärme weichen, in der Kälte spröden, geruchlosen, colophoniumähnlichen Harz eintrocknet.

Es kann dadurch gereinigt werden, dafs man es in wenig Alkohol auflöst und mit Wasser fällt. Meist entsteht auf den Wasserzusatz blofs eine milchige Flüssigkeit, allein beim Hinzubringen von ein wenig Salzsäure scheiden sich schnell lichte Harzflocken aus, die auf einem Filter ausgewaschen werden können.

Man nimmt sie noch feucht vom Papier und trocknet sie in ganz gelinder Wärme. Sie bilden dann ein lichtgelblich bräunliches, stark electrisches, fast geschmackloses Pulver, erweichen in der Wärme und schmelzen im Wasserbade.

Die Analyse gab von 0,2971 Grm. Substanz 0,820 Kohlensäure und 0,1374 Wasser.

0,2961 Grm. Substanz von anderer Bereitung gaben 0,809 CO_2 und 0,144 Wasser.

	In 100 Theilen :	
C	75,3	74,5
H	5,1	5,4
O	19,6	20,1.

Das von **van der Vliet** analysirte Alphaharz der Benzoë enthält nach der von ihm berechneten Formel :

C	74,2
H	6,0
O	19,8,

Zahlen, welche denen des künstlichen Harzes so nahe kommen, als es bei solchen Substanzen nur erwartet werden kann.

Das Bittermandelölharz löst sich nur zum Theil in Aether; die alkoholische Lösung wird von alkoholischer Bleizuckerlösung nicht gefällt. Es giebt bei der trockenen Destillation ein dickes brenzliches Oel und viel Benzoësäure neben einem kohligen Rückstand.

Verschmilzt man es mit 4 Theilen Kalihydrat in der früher oft beschriebenen Weise, so erhält man Benzoësäure und *Paraoxybenzoësäure*, die durch Schwefelkohlenstoff getrennt werden können *). Zur Beseitigung jedes Zweifels wurde mit der letzteren aufser einer genauen Prüfung ihrer Eigenschaften auch eine Analyse vorgenommen.

0,2430 Grm. Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,5379 Kohlensäure und 0,0988 Wasser.

0,2759 Grm. Substanz verloren bei 100° getrocknet 0,0323 Wasser.

	$C_7H_6O_3$	gefunden
C	60,9	60,2
H	4,3	4,5

	berechnet	gefunden
$C_7H_6O_3$	—	—
H_2O	11,5	11,7.

*) Vgl. diese Annalen CXXXIV, 270.

Hiermit ist also ein Weg gezeigt, vom Bittermandelöl vermittelst directer Oxydation durch das Zwischenglied der Benzoësäure zur Paraoxybenzoësäure zu gelangen, und das Auftreten dieser Säure bei der Oxydation des Benzoëharzes durch Kali erklärt sich ganz einfach.

Ferner wird man schliefsen können, dafs *ein Theil* des Benzoëharzes aus Bittermandelöl entsteht, und dafs der Benzoëbaum, Styrax benzoïn, Bittermandelöl oder eine dieses liefernde Verbindung producirt.

Die Zusammensetzung des Bittermandelölharzes zeigt, dafs es zwischen dem Bittermandelöl und der Benzoësäure mitten inne steht.

	Bittermandelöl	*Harz (Mittel d. Analyse)*	*Benzoësäure*
C	79,2	74,9	68,9
H	5,7	5,3	4,9
O	15,1	19,8	26,2.

Das Mittel der Procentgehalte des Bittermandelöls und der Benzoësäure ist : C 74,0; H 5,3; O 20,7.

Gewifs ist aber das Harz kein Gemisch dieser beiden Substanzen, sondern es ist eine Verbindung, ein Zwischenglied des Uebergangs der einen in die andere.

Für Verbindungen dieser Art und Beschaffenheit fehlt uns bis jetzt noch eine zulässige Betrachtungsweise.

Sie in einem Typus unterzubringen wäre eben so willkürlich, als sie nach einer anderen rationellen Schreibweise zu notiren; denn über ihre innere Constitution läfst sich trotz der Bekanntschaft mit ihrer Entstehungsweise nichts Bestimmtes aussagen, denn es ist nicht zu entscheiden, ob die harzige Beschaffenheit aus einer molecularen Umwandlung, wie wir sie bei einigen Aldehyden beobachten, oder einer Verdichtung, einer Accumulation des Moleculs, wie bei den Glycolen, der Kieselsäure, oder aus welchem Grunde sonst hervorgeht.

Eben so schwierig ist es, eine Erklärung für die verharzende Wirkung der Phosphorsäure zu geben, die dabei selbst so wenig eine Veränderung erfährt, wie die Schwefelsäure bei der Humificirung des Zuckers und ähnlichen durch „Katalyse“ verlaufenden Processen; es wäre denn, dafs man in solchen Fällen annehmen will, diese Säuren disponiren den Sauerstoff der Luft zur Ozonbildung und dadurch zur Oxydation.

Bezüglich des so oft beobachteten Auftretens der *Protocatechusäure* als Oxydationsproduct der Harze könnte man, scheint es, um eine Annahme nicht sehr verlegen sein, nachdem nunmehr nachgewiesen ist, aus wie vielen verschiedenen Verbindungen Protocatechusäure als Zersetzungsproduct hervorgehen kann.

Inzwischen ist mit Ausnahme der Ferulasäure doch keine dieser Verbindungen als einer der Hauptbestandtheile der Harze gefunden, und diese selbst findet sich gerade in sonst reichlich Protocatechusäure liefernden Harzen, wie Guajak, Opopanax, Drachenblut u. s. w. nicht.

Es mufs also noch einfache Harze geben, die direct Protocatechusäure liefern, so wie das Bittermandelölharz Paraoxybenzoësäure, und es kam auf einen Versuch an, auch ein solches künstlich darzustellen und mit dem natürlichen zu vergleichen.

Die zwischen der Ferulasäure und Eugensäure aufgefundene Beziehung (vrgl. die folgenden Abschnitte) hat uns die Gewinnung eines solchen sehr erleichtert, und wir sind, indem wir das bei dem Bittermandelöl befolgte Verfahren auf Eugensäure anwandten, bald zu einem solchen gelangt.

Eugenharz

erhält man, wenn man in Eugensäure unter den früher beschriebenen Vorsichtsmafsregeln so viel Phosphorsäure einträgt, dafs das Ganze eine terpentinartige Consistenz erhält. Die röthlich gefärbte Masse wird einige Stunden lang einer Temperatur von 50 bis 80° ausgesetzt und erscheint nach dieser Zeit dunkelroth und steinhart.

Um sie aufzuweichen, was sehr langsam von statten geht, bringt man heifses Wasser in das Gefäfs und stellt es in ein Bad mit siedendem Wasser. Mit einem Glasstabe befördert man die Ablösung eines Harzes, welches sich bei richtig getroffenem Verhältnifs sofort als zähe Masse ausscheidet, mit Wasser wiederholt abgewaschen, in Alkohol gelöst und mit Wasser nach Zusatz von etwas Salzsäure gefällt werden kann.

Anfangs noch etwas zähe und klebend wird es durch längeres Stehen in gelinder Wärme zuletzt ganz hart und spröde. Es ist geruchlos, colophoniumartig, von aromatisch-bitterlichem Geschmack, und hat die characteristische Eigenschaft eines prachtvoll veilchenblauen Dichroïsmus seiner weingeistigen Lösung.

Bei einem Ueberschufs von Phosphorsäure erhält man nach dem Aufweichen der rohen Masse mit Wasser, welches in diesem Falle viel leichter erfolgt, nicht sofort eine Ausscheidung des Harzes, sondern eine homogene zähe Lösung, die sich mit Wasser beliebig verdünnen läfst.

Auf Zusatz von Salzsäure fällt zwar sofort eine copiöse Ausscheidung heraus, die sich wieder harzartig vereinigt, allein auch diese zeigt für neue Wassermengen wieder eine beträchtliche Löslichkeit, ist noch stark sauer, und wie es scheint eine Art Phosphorsäureverbindung. Um aus dieser das Harz zu gewinnen, verfährt man am Besten so, dafs man sie in warmem Wasser ganz auflöst, dann bis zum

Sieden erhitzt und aufgeschlämmten kohlensauren Baryt bis zum Aufhören des Brausens einträgt. Auf diesen Zusatz fällt neben dem sich bildenden phosphorsauren Baryt sofort das Harz heraus und bildet mit diesem und dem überschüssigen kohlensauren Baryt ein klumpiges Gemenge, von welchem man die Flüssigkeit abgiefst. Es wird gewaschen, dann mit warmer verdünnter Salzsäure behandelt, wieder gewaschen und nun der Rest mit Alkohol ausgezogen. Die filtrirte, schön blau fluorescirende Lösung wird mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gefällt und das ausgeschiedene weifsliche Harz lange gewaschen. Es enthält aber nach dieser Behandlung immer noch kleine Mengen von Phosphorsäure. Bis auf Spuren entfernt man diese durch Auflösen des Harzes in verdünnter Kalilauge, Fällen des Harzes mit Salzsäure, anhaltendes Waschen mit Wasser und öftere Wiederholung dieser Operation.

So lange es noch Phosphorsäure enthält, ist das Harz selbst im Sauerstoffstrom nur sehr unvollkommen verbrennlich.

Die Analyse gab :

0,2373 Grm. Substanz gaben 0,5955 Kohlensäure und 0,1516 Wasser.
0,2278 „ „ „ 0,5745 „ „ 0,1435 „

Der Procentgehalt des Eugenharzes steht wieder in der Mitte zwischen dem der Eugensäure und dem einer nächst höheren Sauerstoffverbindung :

	Eugensäure $C_{10}H_{12}O_2$	Harz		$C_{10}H_{12}O_3$
C	73,2	68,4	68,8	66,6
H	7,3	7,1	7,1	6,6
O	19,5	—	—	26,8

und es läfst sich demnach, so wie das Bittermandelölharz, als ein Uebergangsglied zweier um ein Atom Sauerstoff differirender Verbindungen betrachten.

Bei der trockenen Destillation erhält man ein kreosot-

artig riechendes Oel, welches eine grüne Eisenreaction giebt, während ein anderer Theil verkohlt wird.

Mit Salpetersäure oxydirt liefert es fast nur Oxalsäure; mit Kali oxydirt dagegen, wie wir erwartet haben, beträchtliche Mengen *Protocatechusäure* neben etwas Essigsäure. Die erhaltene Protocatechusäure gab bei der Analyse :

0,2988 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,0313 Wasser.

0,2675 Grm. Substanz gaben 0,5316 Kohlensäure und 0,0974 Wasser.

	$C_7H_6O_4$	gefunden		berechnet	gefunden
C	54,5	54,2	$C_7H_6O_4$	—	—
H	3,9	4,0	H_2O	10,5	10,5.

Das Harz ist in alkoholischer Lösung durch Bleizucker fällbar, aus dem Niederschlage aber wurde keine Ferulasäure erhalten.

Einige andere Oele, auf welche die Versuche mit der Phosphorsäure ausgedehnt wurden, verhielten sich etwas abweichend.

Cassiaöl wird von der Phosphorsäure sofort heftig angegriffen. Selbst bei guter äufserer Abkühlung wird das Gemisch schwarz theerig, verdickt sich und wird endlich fest. Mit Wasser liefs sich die Masse nur sehr allmälig aufweichen und beim Abfiltriren der sauren Flüssigkeit hinterblieb eine grofse Menge einer braunen, bröcklich-pulverigen, humusartigen Substanz, die getrocknet zu einem staubigen Pulver zerreiblich war, und sich in Alkohol, Aether und verdünnten Laugen nur spurenweise löste.

Rautenöl verändert durch Phosphorsäure beim Stehen in gelinder Wärme seinen Geruch in einen terpentinölartigen, während der in dem Oel befindliche Kohlenwasserstoff unverbunden die Masse durchtränkt.

Beim Aufweichen mit Wasser scheidet sich ein grünbraunes dickliches Oel ab. Gewaschen und in einer Schale

auf dem Wasserbade erwärmt verflüchtigt sich der unangegriffen gebliebene Theil, und es hinterbleibt ein zuletzt spröde werdendes dunkelbraunes Harz, welches mit Kali träge und unvollkommen verschmilzt und als Oxydationsproduct nur Spuren einer krystallinischen Substanz mit violetter Eisenreaction giebt.

Ganz ähnlich verhielten sich *Angelicaöl* und *Kümmelöl*.

Guajacol giebt mit Phosphorsäure bis zur breiigen Consistenz vermischt nach dem Stehen in der Wärme eine festweiche Masse, die mit Wasser behandelt ein dickes Oel abscheidet, von welchem gröfsere Wassermengen viel lösen. Wahrscheinlich ist es eine Phosphorsäureverbindung. Ein Theil desselben mit 5 Theilen Kalihydrat bis zur Wasserstoffentwickelung verschmolzen und weiter behandelt wie früher, gab reichlich *Protocatechusäure*.

Phenylalkohol löst viel Phosphorsäure auf und giebt damit eine bisher noch nicht beschriebene Verbindung, über welche demnächst weiter berichtet werden wird.

Anis-Stearopten.

Bei einem, wenn auch in anderer Absicht angestellten Versuche haben wir gefunden, dafs das Stearopten des Anisöls leicht und schnell seiner ganzen Menge nach verharzt werden kann.

Wir suchten zu erfahren, ob sich dieses Stearopten, welches bekanntlich nach der Formel $\Theta_{10}H_{12}\Theta$ zusammengesetzt ist, nach dem jüngst von Peltzer (diese Annalen CXXXVI, 197) und Kekulé (diese Annalen CXXXVII, 162) beschriebenen Verfahren in ein Jodsubstitutionsproduct und dieses nach Art der Jodphenylsäure in ein Hydroxylsubstitutionsproduct verwandeln läfst.

Man hätte so erhalten können :

$$\Theta_{10}H_{11}J\Theta + H_2\Theta = \Theta_{10}H_{12}\Theta_2 + HJ.$$

$C_{10}H_{12}O_2$ aber ist die Formel der Eugensäure.

In diesem Sinne behandelten wir Anisstearopten nach der von Körner (diese Annalen CXXXVII, 213) gegebenen Gleichung mit Jodsäure und Jod unter Zusatz von Kalilösung, so dafs die Flüssigkeit noch freies Jod enthielt.

Beim gelinden Erwärmen schon verwandelte sich in wenig Augenblicken die ganze Quantität des Stearoptens in eine braune Harzmasse, die in der Wärme fadenziehend, in der Kälte brüchig und spröde war, die sich in siedendem Alkohol nur theilweise löste und deren unlöslicher, jodfrei befundener Theil von Aether aufgenommen wurde und dadurch gereinigt werden konnte.

Er war fast farblos und gab bei der Analyse :

0,2754 Grm. Substanz gaben 0,8120 Kohlensäure und 0,1960 Wasser.
0,2525 „ „ „ 0,7446 „ „ 0,1828 „

In 100 Theilen :

C	80,4	80,4
H	7,9	8,0.

Das Anisstearopten verlangt C 80,1, H 8,1 und das Harz ist also nur um ein geringes sauerstoffreicher als dieses.

Mit Kali verschmolz es langsam und gab nur eine kleine, zur Analyse unzureichende Menge eines krystallisirten Körpers, der, so weit es aus den Eigenschaften geschlossen werden konnte, Anissäure war.

III. Ueber die Eugensäure;

von *H. Hlasiwetz* und *A. Grabowski.*

Vergleicht man die Formeln der Eugensäure und der Ferulasäure, so scheint es, dafs diese beiden Säuren in derselben Beziehung stehen wie die Essigsäure und die Oxalsäure.

$C_2H_4O_2$	$C_2H_2O_4$
Essigsäure	*Oxalsäure*
$C_{10}H_{12}O_2$	$C_{10}H_{10}O_4$
Eugensäure	*Ferulasäure.*

Man kennt bis jetzt keine Reaction, um direct von der Essigsäure zur Oxalsäure oder rückwärts von dieser zur Essigsäure zu gelangen, so dafs man vermittelst derselben prüfen könnte, ob eine solche Umwandlung auch zwischen der Eugensäure und der Ferulasäure möglich sei.

Allein die fragliche Vermuthung würde schon sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn sich nur ein gewisser Parallelismus der Zersetzung nachweisen, und z. B. aus der Eugensäure eben so als Hauptproduct *Protocatechusäure* erhalten liefse, wie das bei der Ferulasäure möglich ist.

Diefs gelingt nun in der That mit grofser Leichtigkeit, und die Eugensäure ist, da das Nelkenöl jetzt sehr rein und wohlfeil im Handel zu haben ist, sogar ein sehr gutes Material zur Darstellung der Protocatechusäure.

Zu diesem Ende löst man 3 Theile festes Aetzkali in einer geräumigen Silberschale in wenig Wasser, bringt dann 1 Theil eugensaures Kali (erhalten durch Vermischen des Nelkenöls mit starker akoholischer Kalilösung und Abpressen des Krystallbrei's in einer Schraubenpresse) hinzu und erhitzt.

Erst wenn das Kali als Hydrat schmilzt vereinigt sich das eugensaure Salz damit unter Bräunung zu einer homogenen Masse, welche bald darauf eine breiige, krümliche Consistenz annimmt. Erhitzt man nun weiter, so schmilzt diese von Neuem und nun beginnt der Oxydationsprocefs unter einer Wasserstoffentwickelung und verläuft ziemlich schnell. In diesem Zeitpunkt mufs man das Ganze unausgesetzt rühren, sonst endigt die Operation leicht mit einem Verglimmen der Masse.

Wenn der Schaum einzusinken beginnen will, entfernt man das Feuer, bringt vorsichtig Wasser auf die Masse und

löst sie darin auf. Die braune Lösung wird dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, von einer gewissen Menge eines humusartigen Absatzes durch ein Filter getrennt und das Filtrat nach dem Auskühlen zweimal mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein dickflüssiger Rest, der bald krystallinisch erstarrt.

Die abgeprefsten Krystalle werden in der mehrfach beschriebenen Weise gereinigt.

Die erhaltene Protocatechusäure ist identisch mit der aus der Ferulasäure, der Piperinsäure und den früher untersuchten Harzen gewonnenen; ihre Eigenschaften wurden genau verglichen und dieselben gefunden.

Die Analyse gab :

0,280 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,0313 Wasser.

0,2487 „ getrockneter „ gaben 0,4961 Kohlensäure und 0,0804 Wasser.

	$C_7H_6O_4$	gefunden
C	54,5	54,4
H	3,9	3,7

	berechnet	gefunden
$C_7H_6O_4$	—	—
H_2O	10,5	11,2

Die Mutterlauge der Protocatechusäure enthält noch ein Zersetzungsproduct gelöst, welches sich immer dann bildet, wenn, was nicht leicht zu vermeiden ist, die Masse an einzelnen Stellen zu glimmen angefangen hatte.

Sättigt man diese Laugen nach dem Verdünnen mit Soda ab und schüttelt die Flüssigkeit wieder mit Aether aus, so geht dieses in Lösung. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb es als ein syrupöser Rest, der durch Destillation für sich gereinigt wurde. In dem fast farblosen Destillat entstanden Krystalle, welche die Zusammensetzung des Brenzcatechins besafsen.

0,2295 Grm. Substanz gaben 0,5485 Kohlensäure und 0,1207 Wasser.

	$C_8H_6O_2$	gefunden
C	65,5	65,2
H	5,5	5,8.

Die Substanz war durch essigsaures Bleioxyd fällbar, hatte jedoch einen niedrigeren Schmelzpunkt als das Brenzcatechin, und vermuthlich enthielt sie etwas von dem isomeren Hydrochinon; sie gab auch mit Eisenchlorid aufser einer grünen Färbung noch eine Ausscheidung eines schwarzgrünen Niederschlags.

Die ölige Flüssigkeit, in der sich die kleine Menge dieser Krystalle gebildet hatte, krystallisirte, obwohl sie die Reactionen der Krystalle zeigte, so lange nicht, dafs man sie für das mit Hydrochinon und Brenzcatechin isomere Oel hätte halten können, welches H. Müller aus dem Kreosot mit Jodmethyl erhalten hat *).

Es ist zweckmäfsig, die Zersetzung der Eugensäure nicht in zu grofsen Mengen auszuführen.

Mit 20 Grm. eugensaurem Kali läfst sich der Procefs eben noch gut leiten. Nachdem man sich durch einen vorläufigen Versuch mit seinem Verlauf bekannt gemacht hat, wird er bei vorsichtiger Operation nicht leicht mifslingen. Es wurde nach dieser Methode bereits eine gröfsere Quantität Protocatechusäure als Material für eine nähere Untersuchung derselben dargestellt, mit deren Ausführung Dr. Barth beschäftigt ist.

Die nächste Gleichung, durch die das Zerfallen der Eugensäure ausgedrückt werden könnte, wäre :

$$\underbrace{C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Eugensäure}} + 4\,O = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_3H_6O_2}_{\text{Propionsäure}}.$$

*) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1864, S. 704.

Wir fanden jedoch statt der Propionsäure Essigsäure.

Die durch Absättigen der Kalischmelze mit Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit gab bei der Destillation ein saures Wasser, welches mit Soda neutralisirt und dann mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt ein nach dem Umkrystallisiren farbloses, am Lichte sich schwach färbendes Silbersalz lieferte, in welchem C 14,6; H 1,9; Ag 64,1 gefunden wurde. Essigsaures Silberoxyd verlangt C 14,3; H 1,8; Ag 64,7.

Entstand daher Propionsäure zuerst, so war sie doch jedenfalls zu Essigsäure zersetzt worden.

Die Ferulasäure giebt neben der Protocatechusäure gleichfalls Essigsäure, und vielleicht ist auch sie nur ein secundäres Product, wenn die erste Phase der Zersetzung durch die Gleichung ausgedrückt würde:

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Ferulasäure}} + 4\,O = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_3H_4O_4}_{\text{Malonsäure.}}$$

Die Malonsäure giebt bekanntlich schon bei der trockenen Destillation Essigsäure.

Davon abgesehen aber sind die Zersetzungsgleichungen:

$$\underbrace{C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Eugensäure}} + 7\,O = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure}} + CO_2 + H_2O$$

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Ferulasäure}} + 4\,O = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure}} + CO_2.$$

IV. Ueber das Umbelliferon;

von *Denselben.*

Eine nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers, den Zwenger und Sommer zuerst in der Rinde des

Seidelbasts und unter den trockenen Destillationsproducten der Umbelliferenharze aufgefunden haben *), war durch die Arbeit über die Harze nöthig geworden, da man vermuthen konnte, dafs er bei der Bildung der bisher erhaltenen Zersetzungsproducte wesentlich betheiligt sei.

Das Umbelliferon wurde aus dem in Alkohol löslichen Theil des Galbanums dargestellt. Die Ausbeute daran ist um so reichlicher, bei je höherer Temperatur man das Harz destillirt. Bei sehr langsamer Destillation erhält man oft nur Spuren davon. Das ölige blaugrüne Destillat erstarrt bei gut geleiteter Operation bald zu einem krümlichen Brei, aus welchem durch Pressen zwischen Leinwand das Rohproduct getrennt wurde; welches man hierauf in einer Schraubenpresse von dem gröfsten Theile des anhängenden Oels befreite.

Durch öfteres Umkrystallisiren wurde es dann weiter gereinigt.

Der nächste Versuch galt der Veränderung dieses Körpers unter dem Einflusse schmelzenden Kali's.

5 Grm. desselben wurden mit der dreifachen Menge festen Aetzkali's so lange geschmolzen, bis eine starke Wasserstoffentwickelung eintrat und Proben der im Wasser gelösten Schmelze durch eine Säure nicht mehr getrübt wurden; dann wurde das Ganze in Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure abgesättigt, filtrirt, mit Aether einigemale ausgeschüttelt und die ätherische Lösung abdestillirt.

Es hinterblieb ein syrupöser, bald krystallisirender Rückstand, und es war leicht, die Krystalle als *Resorcin* wieder zu erkennen.

---

*) Diese Annalen CXV, 16. Vgl. auch die Versuche von Mössmer, diese Annalen CXIX, 260.

Die wie früher durch Krystallisation und Destillation gereinigte vollkommen farblose Substanz gab bei der Analyse :

0,3039 Grm. Substanz gaben 0,7286 Kohlensäure und 0,1568 Wasser.

	$C_6H_6O_2$	gefunden
C	65,5	65,4
H	5,5	5,7.

Aufser dem Resorcin und der Kohlensäure, die sich beim Absättigen der Schmelze reichlich entwickelte, wurde kein weiteres Zersetzungsproduct gefunden, und die Menge des ersteren ist auch bedeutend genug, um diese Abwesenheit anderer Producte zu erklären.

Das Umbelliferon hat dieselbe Zusammensetzung wie das Chinon, $C_6H_4O_2$, und Mössmer hat eine Bromverbindung desselben untersucht, die mit der Formel $C_6H_2Br_2O_2$ im Einklang steht. Die Bildung des Resorcins schien demnach einfach zu sein :

$$C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_6O_2.$$

Allein dem widerspricht, dafs das Resorcin aus dem Umbelliferon in Folge eines Oxydationsprocesses hervorgeht, dann aber auch, dafs bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffes auf das Umbelliferon eine ganz andere Verbindung gebildet wird, deren Zusammensetzung darthut, dafs das Umbelliferon nicht isomer, sondern nur polymer mit dem Chinon sein kann.

Erhitzt man eine mit etwas Natronlauge alkalisch gemachte, nicht zu verdünnte Lösung von Umbelliferon, die sich in einem mit einem umgekehrten Kühler verbundenen Kolben befindet, mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung, oder so lange, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit beim Absättigen keine Ausscheidung von Umbelliferon mehr giebt, übersättigt dann das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt die meist etwas trübe Flüssigkeit und schüttelt sie nach dem Auskühlen mit Aether aus, so nimmt

der Aether eine Verbindung auf, die nach dem Abdestilliren desselben am Besten so gereinigt wird, dafs man den Destillationsrückstand in warmem Wasser löst, mit etwas Bleizuckerlösung von einer gewissen Menge einer gleichzeitig gebildeten, dadurch fällbaren Substanz (A) befreit, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und das farblose Filtrat bei ganz gelinder Temperatur, oder besser noch unter der Luftpumpe eindampft.

Bei genügender Concentration bilden sich dann farblose, gut ausgebildete körnige Krystalle und Krystallkrusten, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden können.

Der neue Körper ist eine Säure, die wir

Umbellsäure

nennen, und hat folgende Eigenschaften :

Farblos; Geschmack und Reaction sauer; zersetzt mit Leichtigkeit Kohlensäuresalze; nicht sehr löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; giebt mit Eisenchlorid eine grüne Farbenreaction; wird verändert durch Einwirkung der Luft auf alkalische Lösungen, nicht gefällt durch neutrale Metallsalzlösungen; reducirt kalische Kupferoxydlösung in der Hitze, in der Kälte schon eine ammoniakalische Silberlösung, löst sich in erwärmter Schwefelsäure mit gelber Farbe, und wird in wässeriger Lösung durch Bromwasser flockig gefällt.

Bei 100° C. entweicht kein Wasser und bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die zur Formel $\Theta_9H_{10}\Theta_4$ führen.

I. 0,293 Grm. Substanz gaben 0,636 Kohlensäure und 0,1486 Wasser.

II. 0,2767 Grm. Substanz gaben 0,605 Kohlensäure und 0,1415 Wasser.

	$\Theta_9H_{10}\Theta_4$	I.	II.
Θ	59,3	59,2	59,6
H	5,5	5,6	5,7.

Trocknet man die Substanz über 100°, so steigt der Gehalt an Kohlenstoff und der an Wasserstoff wird kleiner. Sie verliert also Wasser, allein nur in Folge einer beginnenden Zersetzung. Sie wird dabei gelb und schmilzt. Man erhält:

	bei 110°	bei 125° (geschmolzen)
C	62,0	63,9
H	5,2	5,1.

Es verlangt:

	$2(C_9H_{10}O_4) - H_2O$	$3(C_9H_{10}O_4) - 2H_2O$
C	62,4	63,4
H	5,2	5,1.

Als Controle für die Formel $C_9H_{10}O_4$ lassen sich zwei Salze: mit Baryum und Calcium, anführen, die, wenn auch nicht krystallisirt (die Säure scheint überhaupt nur amorphe Verbindungen zu geben), doch den Formeln $C_9H_9CaO_4$ und $C_9H_9BaO_4$ genügend entsprechen.

Sie wurden durch Absättigen der Lösung der Säure mit den kohlensauren Salzen dieser Metalle in der Hitze erhalten.

Die Filtrate trockneten firnifsartig ein und die trockenen Massen gaben völlig weifse Pulver. Nach dem Trocknen bei 105° gab das

Calciumsalz:

von 0,3118 Grm. Substanz 0,6139 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

0,3021 Grm. Substanz 0,1038 schwefelsauren Kalk.

	$C_9H_9CaO_4$	gefunden
C	53,7	53,7
H	4,5	4,6
Ca	10,0	10,1.

Baryumsalz:

0,2859 Grm. Substanz gaben 0,4495 Kohlensäure und 0,0968 Wasser.

0,2732 Grm. Substanz gaben 0,1262 schwefelsauren Baryt.

	$C_9H_9BaO_4$	gefunden
C	43,3	42,9
H	3,6	3,8
Ba	27,5	27,2.

Die Umbellsäure giebt mit schmelzendem Kali oxydirt eben so Resorcin, wie das Umbelliferon.

Nimmt man diesen Bestimmungen nach für die Umbellsäure die Formel $Є_9H_{10}Θ_4$ an, so folgt daraus, dafs das Umbelliferon nicht sowohl durch $Є_6H_4Θ_2$, als durch $Є_9H_6Θ_3$ ausgedrückt wird, und dann erfolgt die Bildung der Umbellsäure nach dem Schema :

$$\underset{\text{Umbelliferon}}{Є_9H_6Θ_3} + H_2 + H_2Θ = \underset{\text{Umbellsäure *)}}{Є_9H_{10}Θ_4}.$$

Die Entstehung einer Säure aus einem so indifferenten Körper, wie das Umbelliferon, durch den Einflufs des Wasserstoffs im Entstehungszustand gehört nicht zu den oft beobachteten Fällen, allein vielleicht nur darum, weil dieser Einflufs bei ähnlichen Verbindungen überhaupt noch sehr wenig studirt worden ist.

---

*) Neben der Umbellsäure fand sich bei der Behandlung des Umbelliferons mit Wasserstoff stets mehr oder weniger von einer amorphen Verbindung gebildet, die durch Bleizuckerlösung in backenden Flocken fällbar ist (Niederschlag A). Durch Zersetzen des Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff unter heifsem Wasser wurde sie abgeschieden und beim Eindampfen der Lösung als ein gummiartiger Rückstand erhalten, der in kaltem Wasser sehr wenig, in gröfserer Menge heifsen leicht löslich ist, bei dem jedoch alle Versuche ihn zu krystallisiren vergeblich blieben.

Nur um eine ungefähre Vorstellung von seiner Zusammensetzung zu erhalten, wurde er nach dem Trocknen bei 100°, wobei er zu einem Pulver zerreiblich wurde, analysirt.

Man erhielt C 66,4 ; H 5,5. Es wäre möglich, dafs die Substanz das Product einer secundären Reaction des Wasserstoffs auf schon gebildete Umbellsäure ist, die dadurch wieder theilweise desoxydirt wurde. Inzwischen ist das eine Vermuthung, die nur dadurch etwas gestützt werden könnte, dafs die Menge dieser Substanz wechselnd ist, und wie wir wahrzunehmen glaubten, um so gröfser, je länger die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Umbelliferon gedauert hat.

Vielleicht liefse sich ihre Bildung bei einem etwas modificirten Verfahren, welches auszumitteln es jedoch an Material gebrach, ganz vermeiden.

Für die Bildung des Resorcins aus Umbelliferon hätte man :

$$C_9H_6O_3 + 5\,O = C_6H_6O_2 + 3\,CO_2.$$

Umbelliferon und Jodwasserstoff. — Kocht man Umbelliferon mit Jodwasserstoff von 1,7 spec. Gew. durch einige Stunden, so findet man den gröfsten Theil desselben in eine dunkelbraune harzige Masse verwandelt. Die Flüssigkeit enthält freies Jod, sonst aber nur Spuren organischer Substanz gelöst.

Das braune Zersetzungsproduct läfst sich durch ammoniakhaltigen Alkohol zu einer blutrothen Flüssigkeit auflösen, die durch Wasser ziemlich vollständig in rothbraunen Flocken gefällt wird, welche zu einem rothen Pulver austrocknen.

Sie waren übrigens auch durch wiederholte Operationen dieser Art nicht von kleinen Mengen Jod zu befreien und liefsen sich nicht in krystallisirte Form bringen. Die beschränkte Menge Material erlaubte nicht viele Versuche und die Analyse gab kein brauchbares Resultat.

Auffallend ist die purpurrothe Farbe der ammoniakalischen Lösung dieser Substanz, und der intensive grüne Flächenschiller einer alkoholischen, etwas alkalisch gemachten Lösung.

Zur Aufstellung von rationellen Formeln für die im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen glauben wir noch nicht berechtigt zu sein.

Wohl aber läfst sich schliefslich noch auf einige Beziehungen hindeuten, die sich aus den empirischen Formeln zu ergeben scheinen.

Man könnte das Umbelliferon in eine Reihe bringen mit dem Cumarin und dem Aesculetin :

$C_9H_6O_2$ Cumarin,
$C_9H_6O_3$ Umbelliferon,
$C_9H_6O_4$ Aesculetin.

Der Umbellsäure scheinbar homolog wäre die Orsellsäure:

$C_8H_8O_4$ Orsellsäure,
$C_9H_{10}O_4$ Umbellsäure,

allein während die Orsellsäure Orcin liefert, giebt die Umbellsäure das niedrigere homologe Glied Resorcin, statt wie bei ächten Homologieen das nächst höhere.

Doch läfst sich hieraus wenigstens entnehmen, dafs das Umbelliferon der Umbelliferenharze mit den bisher ausschliefslich den Flechten vindicirten eigenthümlichen Verbindungen nahe verwandt ist.

Vielleicht verdankt auch das Orcin, welches man so reichlich aus der Aloë erhält, seine Entstehung einer Verbindung, die dem unter denselben Verhältnissen Resorcin liefernden Umbelliferon ähnlich ist.

Isomer mit der Umbellsäure sind ferner die Everninsäure und die Veratrumsäure.

Bei den im Vorstehenden mitgetheilten Arbeiten sind wir Herrn Cand. pharm. Höhm für seine thätige Mithilfe zu grofsem Dank verpflichtet worden.

Manche Harze sind in einer wie es scheint in sehr einfacher Weise mit den sogenannten *Gerbsäuren* verknüpft, und der Nachweis dieser Beziehung soll den Gegenstand einer folgenden Abhandlung bilden. Man begegnet bei den Gerbsäuren ganz analogen Zersetzungsproducten wie bei den Harzen, und von der Untersuchung der *Kaffeegerbsäure* und der *Chinagerbsäure*, die schon in Angriff genommen wurde, kann ich interessante Resultate in Aussicht stellen.

Innsbruck, Ostern 1866. *Hlasiwetz.*

Ueber Synthesen des Guanidins;

von *A. W. Hofmann* *).

Vor nahezu zwanzig Jahren habe ich bei der Einwirkung des Chlorcyans auf das Anilin einen Körper, das *Melanilin* **), erhalten, welcher, der Zeit nach, Ausgangspunkt einer sehr merkwürdigen Reihe von einsäurigen Triaminen geworden ist. Das Melanilin, ursprünglich als ein *Diamin*, als *Cyandiphenyldiamin* angesprochen, läfst sich auch von 3 Mol. Ammoniak ableiten, in denen 2 At. Wasserstoff durch Phenyl vertreten sind; es stellt sich alsdann als ein *Triamin*, als *Carbodiphenyltriamin* dar, in welchem die drei Ammoniakmolecule durch die Gegenwart eines vierwerthigen Kohlenstoffatoms zusammengehalten werden.

Dem Melanilin schlofs sich später das von Dessaignes ***) bei der Oxydation des Kreatins erhaltene *Methylur-amin* an. In dieselbe Reihe gehören ferner das bei der Einwirkung des Kohlenstoffchlorids auf Anilin erhaltene *Carbotriphenyldiamin* †), sowie die entsprechende Aethylverbindung, das *Carbotriäthyltriamin* ††), welche sich bei der Behandlung des Natriumäthylats mit cyansaurem oder cyanursaurem Aethyl bildet. Seiner Zusammensetzung nach das interessanteste Glied dieser Reihe ist aber jedenfalls das von Herrn A. Strecker bei der Behandlung von Guanin

---

*) Aus den Monatsberichten der Academie der Wissenschaften zu Berlin, März 1866, mitgetheilt.

**) Diese Annalen LXVII, 129.

***) Daselbst XCII, 407.

†) Proceedings of the Royal Society IX, 284.

††) Proceedings of the Royal Society IX, 281.

mit oxydirenden Substanzen gebildete *Guanidin* *), in sofern in diesem Körper die drei Ammoniakmolecule ohne Gegenwart substituirender Atomgruppen, welche seine Constitution verschleiern könnten, durch das Kohlenstoffatom verkettet sind. Die Beziehungen aller dieser Körper zu dem dreifachen Ammoniaktypus erhellt durch einen Blick auf folgende Formeln:

Dreifacher Ammoniaktypus	$\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$
Carbotriamin . . . . (Guanidin)	$\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3$
Carbomethyltriamin . . . . (Methyluramin, Methylguanidin)	$\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ (CH_3) \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_3$
Carbodiphenyltriamin . . . . (Melanilin, Diphenylguanidin)	$\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ (C_6H_5)_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$
Carbotriphenyltriamin . . . . (Triphenylguanidin)	$\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ (C_6H_5)_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3$
Carbotriäthyltriamin . . . . (Triäthylguanidin)	$\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ (C_2H_5)_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3$

Der Gedanke lag nahe, das Guanidin, welches durch die schöne Arbeit des Herrn Strecker mit einer Reihe der interessantesten Verbindungen in nächste Beziehung gesetzt worden ist, *mutatis mutandis* nach einem der Verfahren darzustellen, welche die von ihm ableitbaren Verbindungen geliefert hatten.

Als ich vor einiger Zeit das in obiger Tabelle letztgenannte Carbotriäthyltriamin beschrieb **), machte ich bereits darauf aufmerksam, dafs sich das Guanidin wahrscheinlich aus der Cyanursäure oder aus dem Biuret werde erhalten

*) Diese Annalen CXVIII, 151.

**) a. a. O.

lassen, gerade wie der triäthylirte Körper aus dem cyanursauren Aethyl oder dem von diesem abgeleiteten, von den Herren Habich und Limpricht *) entdeckten, indifferenten Zwischenproduct, dem Triäthylbiuret, entsteht.

Cyanursaures Aethyl	$C_3(C_2H_5)_3N_3O_3$	Cyanursäure	$C_3H_3N_3O_3$
Triäthylbiuret	$C_2H_2(C_2H_5)_3N_3O_2$	Biuret	$C_2H_5N_3O_2$
Carbotriäthyltriamin	$CH_4(C_2H_5)_3N_3O$	Guanidin	CH_7N_3O.

Diese Anschauung ist denn auch seitdem durch den Versuch bestätigt worden, insofern Herr Finckh **) nachgewiesen hat, dafs sich das Biuret in der That in Guanidin überführen läfst.

Ich habe mich in neuester Zeit ebenfalls wieder mit Versuchen über die Bildung des Guanidins beschäftigt und bin bei dieser Gelegenheit zu einigen Beobachtungen gelangt, welche mir würdig schienen der Academie mitgetheilt zu werden.

Das Guanidin, obwohl zuerst in einem ziemlich complicirten Procefs beobachtet, ist gleichwohl ein Körper von aufserordentlich einfacher Zusammensetzung. Nicht mehr als ein Atom Kohlenstoff in seinem Molecul enthaltend, steht diese Base auf der unsicheren Grenzlinie zwischen den Verbindungen der organischen und unorganischen Natur. Das Molecul des Guanidins enthält die Elemente von 1 Mol. Kohlensäure + 3 Mol. Ammoniak — 1 Mol. Wasser.

$$CO_2 + 3\,H_3N - H_2O = \underbrace{CH_5N_3,\ H_2O}_{\text{Guanidin.}}$$

Nun gelingt es allerdings sehr leicht, das Molecul des Guanidins unter Zuführung eines Wassermoleculs im Sinne obiger Gleichung in Kohlensäure und Ammoniak zu spalten, allein die Aussicht, Kohlensäure und Ammoniak unter Ab-

*) Diese Annalen CIX, 104.

**) Daselbst CXXIV, 331.

scheidung von Wasser in Guanidin zu verwandeln, war in der That eine sehr geringe. Ich habe daher nur wenige Versuche in dieser Richtung angestellt, zumal die Anwendung der Chlorverbindung des Kohlenstoffs einen weit schnelleren Erfolg versprach. Hier lagen die bestimmtesten Analogieen vor. Die Einwirkung des Kohlenstoffchlorids auf das phenylirte Ammoniak, das Anilin, hatte mir das triphenylirte Guanidin, das Carbotriphenyltriamin in die Hände geliefert; indem ich statt des Anilins Ammoniak auf Kohlenstoffchlorid einwirken liefs, durfte die Bildung des Guanidins, des Carbotriamins selbst, mit Sicherheit erwartet werden.

$$\underbrace{CCl_4}_{\text{Chlorkohlenstoff}} + 3\,H_3N = \underbrace{CH_5N_3,\ HCl}_{\text{Chlorwasserstoffs. Guanidin.}} + 3\,HCl$$

Der Versuch hat meine Erwartungen nicht bestätigt. Ich bin nicht im Stande gewesen, durch die Behandlung des Chlorkohlenstoffs mit Ammoniak das Guanidin zu erhalten. Trotz mannigfaltiger Abänderungen des Versuchs habe ich bis jetzt in dieser Reaction Guanidin nicht beobachten können. Läfst man eine wässerige Lösung von Ammoniak auf Chlorkohlenstoff einwirken, so erfolgt die Reaction erst bei sehr hoher Temperatur und das möglicherweise ephemer gebildete Guanidin geht wahrscheinlich unter Wasseraufnahme alsbald in Kohlensäure und Ammoniak über. Wendet man eine alkoholische Lösung von Ammoniak an, so erfolgt die Einwirkung bei viel niedrigerer Temperatur. Nach zehnstündiger Digestion mit alkoholischem Ammoniak ist jede Spur von Chlorkohlenstoff verschwunden; allein die Umbildung ist eine complicirte, an der sieh die Elemente des Alkohols betheiligen; es entstehen braune harzige Producte und die Bildung von Guanidin, welche, man kann kaum daran zweifeln, unter günstigen Bedingungen bei dem Zusammentreffen von Chlorkohlenstoff und Ammoniak erfolgen mufs, konnte auch hier nicht nachgewiesen werden.

Der Versuch gelingt aber ohne Schwierigkeit, wenn man statt des Chlorkohlenstoffs einen demselben ganz nahestehenden Körper, das von Stenhouse entdeckte Chlorpikrin *), auf das Ammoniak einwirken läfst. Man kann das Chlorpikrin als Chlorkohlenstoff betrachten, in welchem 1 Atom Chlor vertreten ist durch die Atomgruppe NO_2, und ich durfte demnach erwarten, dafs die Einwirkung des Ammoniaks eine vollkommen ähnliche Umwandlung veranlassen werde, wie sie die Theorie mit dem Chlorkohlenstoff in Aussicht gestellt hatte, mit dem Unterschiede jedoch, dafs sich aus dem Chlorpikrinmolecule neben dem chlorwasserstoffsauren Guanidin nicht 3 Mol. Chlorwasserstoffsäure, sondern 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure und 1 Mol. salpetrige Säure abscheiden müfsten :

$$\underbrace{CCl_3NO_2}_{\text{Chlorpikrin}} + 3\,H_3N = \underbrace{CH_5N_3,\ HCl}_{\text{Chlorwasserstoffs. Guanidin.}} + 2\,HCl + HNO_2$$

*) Die Darstellung des Chlorpikrins in gröfseren Quantitäten gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man in folgender Weise verfährt. 45,0 Kilo frisch bereiteten Chlorkalks, mit kaltem Wasser zu einem dicken Brei angerührt, werden in einer verhältnifsmäfsig geräumigen, in kaltem Wasser stehenden und mit Helm und Kühlschlange verbundenen Destillirblase von Steinzeug mit einer auf 30° erwärmten gesättigten Lösung von 4,5 Kilo Pikrinsäure versetzt und beide mittelst eines Stabes gemischt. Nach wenigen Augenblicken tritt eine gewaltige Reaction ein; die freiwerdende Wärme treibt den gröfsten Theil des gebildeten Chlorpikrins in die Vorlage über, welche, um das Entweichen nicht verdichteter Chlorpikrindämpfe in das Laboratorium zu verhindern, mit einer nach dem Schornstein führenden Abzugsröhre verbunden ist. Sobald die erste Einwirkung vorüber ist, erhitzt man das Wasserbad, in welchem die Blase steht, zum Sieden, um das noch zurückgebliebene Chlorpikrin vollständig überzudestilliren. Die Ausbeute an Chlorpikrin beträgt 114 pC. der angewandten Pikrinsäure.

Es mag hier auch bemerkt werden, dafs ich den Siedepunkt des Chlorpikrins, welcher von Stenhouse zu 120° C. angegeben ist, etwas niedriger, nämlich 112° C., gefunden habe.

Chlorpikrin kann mit wässerigem Ammoniak Tage lang digerirt werden, ohne eine merkliche Veränderung zu zeigen. Bei 160° vollendet sich die Reaction in wenigen Stunden und zwar genau im Sinne der obigen Gleichung. Allein die salpetrige Säure erleidet bei dieser Temperatur mit dem überschüssigen Ammoniak die bekannte Zersetzung:

$$HNO_2 + H_3N = 2\,H_2O + 2\,N.$$

In Folge des enormen Gasdruckes, welchen die Stickstoffentwickelung bedingt, werden die meisten Röhren schon während der Digestion zerschmettert; diejenigen, welche den Druck ausgehalten haben, müssen mit der gröfsten Vorsicht vor der Lampe geöffnet werden und explodiren nicht selten noch in dem Augenblick, in dem sich die Röhre aufbläst. Ich habe defshalb versucht, die Reaction durch Zusatz von Alkohol zu erleichtern. Eine Lösung von Chlorpikrin in alkoholischem Ammoniak verwandelt sich schon bei 100°, aber langsam. Die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an und nach 48 Stunden haben sich Krystalle abgesetzt, die man unschwer als Salmiak erkennt. Man läfst nunmehr erkalten und öffnet die Röhren vor der Lampe, um den selbst unter diesen Umständen entwickelten Stickstoff entweichen zu lassen. Nach sechs bis acht Tagen ist die Einwirkung vollendet, beim Oeffnen der Röhre ist der furchtbare Geruch des Chlorpikrins verschwunden und die Flüssigkeit läfst sich mit Wasser mischen ohne getrübt zu werden.

Die von den reichlich ausgeschiedenen Salmiakkrystallen getrennte stark ammoniakalische Flüssigkeit enthält neben chlorwasserstoffsaurem Guanidin noch eine erhebliche Menge von Salmiak und salpetrigsaurem Ammoniak. Mit Schwefelsäure angesäuert in eine jodkaliumhaltige Stärkelösung gegossen, bewirkt sie alsbald eine tiefblaue Färbung. Zur Darstellung des Guanidins in reinem Zustande wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingetrocknet und der kry-

stallinische Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft. Es blieb wieder Salmiak ungelöst und die Lösung liefs nunmehr beim weiteren Eindampfen ein zerfliefsliches Salz zurück, das chlorwasserstoffsaure Guanidin in nahezu reinem Zustande.

Um Spuren noch vorhandenen Ammoniaks zu entfernen, wurde die Base durch Silberoxyd in Freiheit gesetzt und bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks auf dem Wasserbade oder unter der Luftpumpe stehen gelassen. Die stark alkalische, aus der Luft schnell Kohlensäure anziehende Flüssigkeit wurde alsdann mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Die prachtvollen sehr löslichen rubinrothen Prismen, welche nach einiger Zeit auskrystallisirten, gaben bei der Analyse nachstehende Zahlen :

I. 1,3600 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,2214 Grm. Kohlensäure und 0,2949 Grm. Wasser.

II. 0,6424 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,2400 Grm. Platin.

Diese Zahlen stimmen genau mit der Formel :

$$2\,(CH_5N_3 . HCl),\ PtCl_4,$$

welche nachstehende Werthe verlangt :

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_2	24	4,5	4,44	—
H_{12}	12	2,3	2,40	—
N_6	84	15,8	—	—
Pt	198	37,3	—	37,36
Cl_6	213	40,1	—	—
	531	100,0.		

Ich hatte gehofft, auf diese Weise gröfsere Mengen des aus mehr als einem Grunde interessanten Guanidins darstellen zu können. Allein die langsame Verwandlung sowie die Spaltung des gleichzeitig gebildeten salpetrigsauren Ammoniums in gasförmige Producte erschweren den Procefs. Die Ausbeute ist überdiefs nicht einmal die von der Theorie angedeutete. Unter Wasseraufnahme verwandelt sich ein Theil des gebil-

deten Guanidins in Kohlensäure und Ammoniak. In dem oberen Theile der Digestionsröhren zeigte sich nach dem Erkalten stets ein leichter Anflug von kohlensaurem Ammoniak.

Um die Entwickelung des Stickstoffs zu vermeiden, habe ich den interessanten Aether dargestellt, welchen Herr Bassett *) durch die Einwirkung des Natriums auf eine alkoholische Lösung von Chlorpikrin erhalten hat. Dieser Aether, den man nach Herrn Odling's glücklich gewählter Bezeichnungsweise als orthokohlensaures Aethyl (*Orthocarbonate of Ethyle*) ansprechen darf, konnte sich durch die Einwirkung des Ammoniaks ebenfalls in Guanidin verwandeln.

$$\underbrace{C(C_2H_5)_4O_4}_{\text{Orthokohlensaures Aethyl}} + 3\,H_3N + H_2O = \underbrace{CH_5N_3,\,H_2O}_{\text{Guanidin}} + \underbrace{4\,[C_2H_5,\,HO]}_{\text{Alkohol.}}$$

Der Versuch hat auch diese Voraussetzung bestätigt. Bei 100° C. wirken Orthocarbonat und wässeriges Ammoniak nicht auf einander ein, bei 150° aber ist die Zersetzung in kurzer Zeit vollendet. Die klare Flüssigkeit liefert beim Verdampfen eine stark alkalische, bei 100° nicht flüchtige Substanz. Nach dem Verjagen des Ammoniaks wurde die Base mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt. Das sich hierbei ausscheidende Salz hatte alle Eigenschaften der Platindoppelverbindung des Guanidins und lieferte auch bei der Analyse die diesem Salze entsprechenden Zahlen :

I. 0,6716 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w., gaben 0,2501 Grm. Platin.

II. 0,1920 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet und in ähnlicher Weise analysirt, gaben 0,0718 Grm. Platin.

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit der Formel :

$$2\,[CH_5N_3,\,HCl],\,PtCl_4.$$

*) Chem. Soc. J. XVII, 198 (diese Annalen CXXXII, 54).

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Platin-Procente	37,4	37,24	37,40.

Die Ausbeute ist aber auch in diesem Falle gering, in so fern das freie Guanidin noch gröfsere Neigung zeigt, in Kohlensäure und Ammoniak überzugehen, als das an Säuren gebundene. Ueberdiefs ist die Ueberführung des Chlorpikrins in Aethylorthocarbonat langwierig und kostspielig, so dafs auch diese Methode für die Darstellung gröfserer Mengen von Guanidin nicht zu empfehlen ist.

Die Verwandlung des Chlorpikrins und des orthokohlensauren Aethyls in Guanidin dürfte vielleicht Veranlassung geben, das Verhalten einiger analoger Verbindungen anderer Elemente gegen das Ammoniak zu untersuchen. Man kennt einen dem orthokohlensauren Aethyl entsprechenden Kieselsäureäther,

Orthokohlensaures Aethyl $C(C_2H_5)_4O_4$,
Orthokieselsaures Aethyl $Si(C_2H_5)_4O_4$.

Unter geeigneten Bedingungen mit Ammoniak behandelt könnte dieser Körper in ein *siliciumhaltiges Guanidin* übergehen.

Jedenfalls verdient bemerkt zu werden, dafs nach der Analyse des Hrn. Persoz *) die Molecule des Chlorsiliciums und des Chlortitans nicht weniger als sechs Mol. Ammoniak fixiren. Die entstehenden weifsen, durch Wasser leider zersetzbaren Verbindungen lassen sich betrachten als Gemenge von Salmiak mit den chlorwasserstoffsauren Salzen von Guanidinen, welche Silicium und Titan an der Stelle des Kohlenstoffs enthalten, mithin als *Silico-* und *Titanotriamine* anzusprechen wären :

$$Si^{IV}Cl_4 + 6\,H_3N = 3\,[H_3N\,.\,HCl] + Si^{IV}H_5N_3\,.\,HCl.$$

*) Ann. chim. phys. XLIV, 319.

Ueber ein neues Mineral von Bornéo;
von *F. Wöhler* *).

Das hier zu beschreibende Mineral, merkwürdig durch seine unerwartete Zusammensetzung, ist dem feinkörnigen gediegenen Platin von Bornéo beigemengt. Dieses Platinerz verdanke ich der Güte des Hrn. Waitz in Cassel, der lange Zeit auf Java lebte und es von da mitbrachte. Es ist dasselbe Platinerz, von dem ich 1855 von Hrn. Böcking eine Analyse machen liefs **). Das neue Mineral wurde damals nicht beachtet oder vielleicht für Chrom- oder Titaneisen gehalten. Es ist in nicht unansehnlicher Menge darin enthalten.

Dasselbe bildet sehr kleine Körner oder Kugeln von dunkel eisenschwarzer Farbe und grofsem Glanz. Es war gerade der letztere, wodurch das Mineral die Aufmerksamkeit auf sich zog. Es hat darin grofse Aehnlichkeit mit krystallisirtem Eisenglanz; vielleicht ist es etwas heller. Viele Körner haben ebene, stark glänzende Krystallflächen, die nach den Messungen meines Freundes Sartorius von Waltershausen, der die nähere, mühsame Bestimmung seiner Krystallformen übernommen hat, Flächen des regulären Octaëders sind ***). Es ist sehr hart und sehr spröde und

*) Aus den Nachrichten von der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften und der G. A. Universität zu Göttingen, 1866, Nr. 12.

**) Diese Annalen XCVI, 243. — In diesem Platinerz fand sich ein Würfel und ein sehr regelmäfsiges Octaëder von Platin, beide freilich nur sehr klein.

Ueber das Vorkommen des Platins, des Goldes und der Diamanten auf Bornéo siehe die interessanten Mittheilungen in Pogg. Annalen LV, 526 und CIII, 656.

***) Nach Sartorius von Waltershausen (Nachrichten von der K. Gesellschaft und der G. A. Universität zu Göttingen, 1866,

giebt ein dunkelgraues Pulver. Nach einer approximativen Wägung fand ich sein spec. Gewicht etwas über 6. Beim Erhitzen verknistert es so heftig wie Bleiglanz. Es ist nicht schmelzbar vor dem Löthrohr, riecht aber dabei stark nach schwefliger Säure und nachher anhaltend nach Osmiumsäure. Selbst von Königswasser und glühend schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali wird es nicht angegriffen.

Im Silbertiegel mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, löst es sich mit grünlicher Farbe auf. Nach dem Erkalten ist die Masse braun und wird von Wasser mit prächtig orangegelber Farbe aufgelöst. Die Lösung riecht nach Osmiumsäure, und Salpetersäure bildet darin, unter Vermehrung des Osmiumgeruchs, einen reichlichen schwarzen Niederschlag. Hierdurch gaben sich zwei Hauptbestandtheile zu erkennen: Osmium und Ruthenium.

Das niedrige spec. Gewicht und die Farbe liefsen in dem Mineral eine Sauerstoffverbindung vermuthen. Es wurde daher in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas zum Glühen erhitzt. Sogleich begann die Bildung von Schwefelwasserstoff und dauerte lange fort, ohne dafs sich die geringste Spur von Wasser zeigte. Es war so als dritter Bestandtheil Schwefel nachgewiesen. Weitere sorgfältige Ver-

---

Nr. 12) zeigen die meisten dieser Kryställchen die Form des Regulär-Octaëders; die Flächen desselben sind stark glänzend, die Ecken meist abgerundet und matt. Bei einzelnen Kryställchen treten auch die Flächen des Würfels und von Tetrakishexaëdern und Ikositetraëdern auf; ein Kryställchen zeigte die Combination $O . \infty O \infty . 2 O 2$, ein anderes $O . \infty O \infty . \infty O 2$. — Das Mineral ist sehr spröde. Es zeigt eine sehr vollkommene, den Octaëderflächen parallele Spaltbarkeit, die jedoch nicht immer leicht zu erhalten ist; die Spaltungsflächen besitzen hohen Stahlglanz. Der Bruch ist flachmuschelig. Die Härte ist höher als die des Quarzes, anscheinend geringer als die des Topases. Das specifische Gewicht, mit einer sehr kleinen Menge bestimmt, wurde = 6,99 gefunden. *D. R.*

suche zeigten, dafs diese drei Bestandtheile, Ruthenium, Osmium und Schwefel, die einzigen des Minerals sind und dafs es keines der anderen Platinmetalle enthält; wenigstens waren sie nicht in der kleinen zur Analyse angewandten Menge zu entdecken und würden jedenfalls als unwesentlich zu betrachten sein, wenn sie noch darin entdeckt werden sollten.

Zur quantitativen Analyse wurden die sorgfältig ausgesuchten Körner unter Wasser fein gerieben und geschlämmt.

0,3145 Grm. wurden in einer Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glas so lange in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas zum Glühen erhitzt, als noch die Bildung von Schwefelwasserstoff wahrnehmbar war. Die Substanz wog nachher 0,2145 Grm., das Mineral hatte also 31,79 pC. Schwefel verloren.

Der Rückstand war nur wenig heller geworden. Er wurde wiederholt mit neuen Mengen Königswasser digerirt und gekocht, bis die Säure nichts mehr auflöste und farblos blieb. Es blieben 0,176 Grm. oder 55,96 pC. vom Gewicht des Minerals Ruthenium als graues schimmerndes Metallpulver ungelöst zurück.

Die davon decantirte Lösung war tief rothgelb. Nachdem die meiste Säure davon abgedunstet war, wurde sie mit Ammoniak versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet und die schwarze Masse geglüht, zuletzt im bedeckten Tiegel im Dampf von kohlensaurem Ammoniak. Es blieben 0,029 Grm. graues metallisches Ruthenium oder 9,22 pC. vom Gewicht des Minerals. Es wurden also im Ganzen 65,18 pC. Ruthenium erhalten. Beide Mengen erwiesen sich als Ruthenium dadurch, dafs sie von einem schmelzenden Gemenge von Kalihydrat und Salpeter aufgelöst wurden, dafs sich die braune Masse nachher mit der characteristischen orangegelben Farbe in Wasser löste und dafs Salpetersäure aus dieser Lösung schwarzes Ruthensesquioxydul fällte.

Die Menge des Osmiums mufste aus dem Verlust bestimmt werden, da bei einer so kleinen Menge des Minerals, wie sie zu Gebote stand, die zur directen Bestimmung dienenden Methoden nicht ausführbar waren. Ein grofser Theil des Osmiums mufste sich bei der Behandlung mit Königswasser als Osmiumsäure verflüchtigen. Dennoch aber blieb eine nicht unbeträchtliche Menge in dem erhaltenen Ruthenium zurück, und zwar sowohl in dem in Königswasser ungelöst gebliebenen, als auch in dem aufgelöst gewesenen Antheil, wie der starke Geruch nach Osmiumsäure zeigte, als die durch Schmelzen mit Kalihydrat erhaltene Masse in Wasser gelöst und mit Salpetersäure gesättigt wurde.

Die Analyse ergab hiernach:

Schwefel	31,79
Ruthenium	65,18
Osmium	3,03.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs in dem Mineral beide Metalle mit Schwefel verbunden enthalten sind, dafs aber die Hauptmasse des Minerals von Ruthen-Sesquisulfuret, Ru^2S^3, ausgemacht wird, denn mit keiner anderen Schwefelungsstufe sind die obigen Zahlen in einige Uebereinstimmung zu bringen. Wie erwähnt wurde, ist der Gehalt an Ruthenium, weil es noch Osmium enthielt, zu hoch, folglich der an letzterem zu niedrig gefunden worden; so lange aber die Menge des Osmiums nicht direct und genau bestimmt ist, läfst sich über die Schwefelungsstufe, in der es mit dem Schwefelruthenium verbunden ist, nichts Sicheres sagen. Am Wahrscheinlichsten ist es, dafs es ebenfalls als Sesquisulfuret im Mineral enthalten und, vielleicht als isomorph mit dem Ruthensesquisulfuret, mit diesem zusammenkrystallisirt ist.

Nimmt man, wie es nicht unwahrscheinlich ist, den Osmiumgehalt um 2 pC. höher und den Ruthengehalt demnach um 2 pC. niedriger an, als sie gefunden wur-

den, und nimmt man an, dafs das Osmium als das der Säure analoge Sulfid, OsS^4, mit dem Ruthensesquisulfuret verbunden sei, so könnte man das Mineral nach der Formel 12 (Ru^2S^3) + OsS^4 zusammengesetzt betrachten, nach welcher es bestehen würde aus :

Schwefel	32,12
Ruthenium	62,88
Osmium	5,00,

das heifst aus :

Ru^2S^3	91,8
OsS^4	8,2.

Eine Wiederholung der Analyse mit neuem und reichlicherem Material, das ich zu erhalten hoffe, wird diese Ungewifsheit aufklären; jedenfalls ist das Mineral schon dadurch von Interesse, dafs es das erste Beispiel des natürlichen Vorkommens von Schwefelverbindungen der Platinmetalle darbietet. Statt des langen chemischen Namens schlage ich dafür den kurzen und wie ich denke wohllautenden Namen *Laurit* vor.

Da das Ruthenium für sich in Königswasser ganz unlöslich ist, so mufste es auffallen, dafs sich aus dem mit Wasserstoffgas behandelten, also entschwefelten Mineral über 9 pC. dieses Metalls auflösten. Diefs hat offenbar darin seinen Grund, dafs bei der Trennung des Schwefels von den beiden Metallen das Osmium mit einer gewissen Menge Ruthenium zu einer Verbindung zusammentrat, welche die Eigenschaft hat, von Königswasser aufgelöst zu werden. Nimmt man an, diese Verbindung sei Ru^4Os, so müfsten von 100 Th. Laurit, wenn er 5 pC. Osmium enthält, 10,5 Ruthenium aufgelöst werden. Bei der Analyse wurden 9,22 aufgelöst gefunden.

Ueber Schwefelallyl;

von Dr. *E. Ludwig*,
Assistent am chemischen Universitätslaboratorium in Wien *).

Als Wertheim aus dem Knoblauchöle das Schwefelallyl darstellte und dessen Eigenschaften studirte, lenkte er seine Aufmerksamkeit besonders auf jene Reactionen, welche er mit den Salzen der edlen Metalle eingeht **). Unter diesen Reactionen ist wohl die mit salpetersaurem Silber die interessanteste, weil aus ihr eine deutlich krystallisirte Verbindung resultirt, die stets in ihrer Zusammensetzung constant ist und sich defshalb für die weitere Untersuchung gut eignet.

Nach Wertheim giebt rohes Knoblauchöl, mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silber zusammengebracht, einen weifsen krystallinischen Niederschlag; gleichzeitig scheidet sich Schwefelsilber aus und die Flüssigkeit nimmt saure Reaction an. Den krystallinischen Niederschlag bezeichnete Wertheim als „salpetersaures Silberoxyd-Allyloxyd“ und erklärte die Reaction so, dafs salpetersaures Silber und Schwefelallyl Schwefelsilber, freie Salpetersäure und Allyloxyd geben, welches letztere sich mit dem noch vorhandenen salpetersauren Silber vereinigt.

Dieses Allyl-Silbersalz ist in Ammoniak löslich, unter Abscheidung eines farblosen Oeles, welches Wertheim als Allyloxyd bezeichnete, wegen Mangel an Material aber nicht weiter untersuchen konnte.

---

*) Aus den Sitzungsberichten der K. Academie d. Wissenschaften zu Wien vom Verfasser mitgetheilt.

**) Diese Annalen LI, 289.

Es war von Interesse, zu ermitteln, ob dieses Allyloxyd mit dem von Hofmann und Cahours durch Einwirkung von Jodallyl auf Silberoxyd dargestellten Allyläther *) identisch sei, und ich unternahm daher auf Anregung des Herrn Prof. Redtenbacher die folgenden Versuche :

Zunächst wurde aus Jodallyl und Schwefelkalium Schwefelallyl bereitet und in eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silber eingetragen; es entstand sofort ein weifser krystallinischer Niederschlag, dem nur sehr kleine Mengen brauner Flocken folgten, die sich selbst nach mehreren Wochen nicht vermehrten; dabei reagirte die Flüssigkeit schwach sauer.

Der krystallinische Niederschlag wurde wiederholt in heifsem Alkohol gelöst und umkrystallisirt, und die erhaltenen schönen Nadeln der ganz reinen Verbindung über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Um zu constatiren, dafs die Silberverbindung salpetersaures Silber-Allyloxyd sei, wurden einige Silberbestimmungen vorgenommen, indem gewogene Mengen im bedeckten Porcellantiegel durch gelindes Erwärmen zuerst ruhig abbrennen gelassen und dann bei Luftzutritt so lange geglüht wurden, bis alles Kohlige verbrannt war; den Glührückstand nahm ich, so wie es auch Wertheim gethan, als Silber in Rechnung, und die gewonnenen Resultate stimmten, wie die folgenden Zahlen zeigen, sehr gut zusammen.

I. 0,4855 Grm. gaben 0,2385 metallisches Silber.

II. 0,506 „ „ 0,249 „ „

---

*) Diese Annalen CII, 290.

Wertheim's Formel C_6H_5O, AgO, NO_5 verlangt			Gefunden		
			von Wertheim	von mir	
				I.	II.
C_6	36	16,43	—	—	—
H_5	5	2,28	—	—	—
N	14	6,39	—	—	—
Ag	108	49,32	49,21	49,12	49,31
O_7	56	25,58	—	—	—
	219	100,00.			

Von der Silberverbindung wurde nun eine gröfsere Menge in einem Kolben mit starker Ammoniakflüssigkeit übergossen, wobei sich, wie diefs Wertheim angiebt, unter Erwärmung ein nahezu farbloses Oel abschied. Dieses wurde von der darunter stehenden Flüssigkeit abgehoben, mit Wasser wiederholt gewaschen und über geschmolzenes Chlorcalcium in ein gut zu verschliefsendes Gefäfs gebracht.

Nachdem die Flüssigkeit einige Tage so gestanden, wurde sie vom Chlorcalcium abgegossen und mit dem Thermometer rectificirt; ohne dafs früher etwas überging, destillirte zwischen 139 und 141° C. fast alles ab.

Da der Allyläther nach Hofmann und Cahours bei 82° C. siedet und von den bekannten Allylverbindungen nur das Schwefelallyl den Kochpunkt von 140° C. hat, so lag der Gedanke nahe, dafs das Destillat Schwefelallyl sei.

Einige Tropfen von dem rectificirten Oele wurden mit Salpetersäure oxydirt, die Flüssigkeit stark verdünnt und mit Chlorbaryum versetzt, wodurch sogleich starke Reaction auf Schwefelsäure eintrat. Es war also kein Zweifel mehr, dafs das aus dem Silbersalze erhaltene Oel eine Schwefelverbindung sei und dafs in dem Silbersalze ebenfalls Schwefel enthalten sein müsse; ein Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

Das reine, im Vacuum getrocknete Silbersalz wurde der Analyse unterzogen, die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung durch Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd unter gleichzeitiger Anwendung von metallischem Kupfer ausgeführt; die Bestimmung des Schwefels geschah nach der Methode von Carius.

Das Silber wurde in einigen Versuchen als Chlorsilber, in anderen als metallisches Silber gewogen. Im ersten Falle wurde die Silberverbindung mit Salpetersäure vollständig oxydirt, die Flüssigkeit verdünnt und das Silber als Chlorsilber abgeschieden.

Wird das Silbersalz erhitzt, so brennt es ab und beim Glühen bleibt ein weifser Rückstand, den man dem Aussehen nach für reines Silber halten mufs. Bringt man denselben als Silber in Rechnung, so fallen die Resultate gegenüber den Chlorsilberbestimmungen viel zu hoch aus, welcher Umstand auf Unreinheit des rückständigen Silbers schliefsen liefs; es zeigte bei der Untersuchung die Auflösung dieses Silbers in Salpetersäure starke Reaction auf Schwefelsäure; und wenn der Glührückstand im Wasserstoffstrome geglüht wird, so färbt sich die Flamme blau und nach dieser Operation erst bleibt reines Silber zurück. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate stimmen mit den Chlorsilberbestimmungen ganz genau überein.

Die einzelnen Versuche gaben Zahlen, welche zu der Formel $\Theta_6H_{10}SN_2Ag_2\Theta_6$ führen :

I. 0,9755 Grm. gaben 0,614 Chlorsilber.

II. 0,9055 „ „ 0,4295 Silber.

III. 0,4325 „ „ 0,2685 Chlorsilber und 0,0025 Silber.

IV. 0,537 „ „ 0,278 schwefelsauren Baryt.

V. 0,575 „ „ 0,339 Kohlensäure und 0,133 Wasser.

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_6	72	15,86	—	—	—	—	16,08
H_{10}	10	2,20	—	—	—	—	2,57
S	32	7,05	—	—	—	7,11	—
N_2	28	6,17	—	—	—	—	—
Ag_2	215,94	47,57	47,38	47,43	47,3	—	—
O_6	96	21,15	—	—	—	—	—
	453,94	100,00.					

Das aus dem Silbersalz durch Ammoniak abgeschiedene Oel wurde sogleich nach der Destillation in Kügelchen gefüllt und diese zugeschmolzen, um Oxydation zu verhüten.

Bei der Analyse erwies es sich als reines Schwefelallyl. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd gefunden, der Schwefel nach Carius bestimmt.

I. 0,428 Grm. gaben 0,9965 Kohlensäure und 0,345 Wasser.
II. 0,195 „ „ 0,154 Wasser.
III. 0,4995 „ „ 1,013 schwefelsauren Baryt.
IV. 0,304 „ „ 0,598 „ „

	$C_6H_{10}S$ verlangt :		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	63,16	63,50	—	—	—
H_{10}	10	8,77	8,95	8,77	—	—
S	32	28,07	—	—	27,85	27,0
	114	100,00.				

Die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Dumas gab folgende Zahlen :

Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons	15,5285
Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons . . .	15,7755
Temperatur der Wage	15,5° C.
Barometerstand	727,7 MM.
Rauminhalt des Ballons	127,7 CC.
Volumen der zurückgebliebenen Luft	0,4 CC.

Berechnete Dampfdichte aus der Formel $C_6H_{10}S$	Gefundene Dampfdichte
3,939	4,1.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs bei der Einwirkung von Schwefelallyl auf salpetersaures Silber sich ein Molecül des ersteren direct mit zwei Molecülen des letzteren vereinigt, und dafs die dabei entstehende krystallinische Verbindung salpetersaures Silber-Schwefelallyl ist, welches durch die Formel $2 \left.\begin{matrix}Ag\\NO_2\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$ ausgedrückt wird; das durch Ammoniak aus dieser Verbindung abgeschiedene Oel ist reines Schwefelallyl.

Dafs Wertheim die Silberverbindung für salpetersaures Silberoxyd-Allyloxyd hielt, läfst sich aus dem Zusammentreffen mehrerer Umstände leicht erklären.

Erstens stand ihm nur Knoblauchöl zu Gebote, welches nebst Einfach-Schwefelallyl stets auch höhere Schwefelungsstufen enthält, durch welche letzteren das Auftreten von Schwefelsilber und auch der freien Salpetersäure bedingt ist. Bei meinen Versuchen zeigte sich ebenfalls etwas Schwefelsilber und freie Salpetersäure, da das Schwefelallyl, das zu den Versuchen benutzt wurde, durch Oxydation wahrscheinlich kleine Mengen von höheren Schwefelungsstufen des Allyls enthielt.

Die Silberbestimmung, wie meine eigenen Versuche auch zeigen, fällt, wenn nicht im Wasserstoffstrome geglüht wird, immer zu hoch aus, und zwar so, dafs sie für die von Wertheim angenommene Formel sehr gut pafst.

Da die Darstellung des Schwefelallyls aus dem Knoblauchöle eine sehr mühsame Arbeit ist und die Ausbeute sehr gering ausfällt, war es damals, als Wertheim seine Versuche anstellte, nicht möglich, die Untersuchungen in

der Art auszudehnen, wie diefs heute geschehen kann, wo man nach der Methode von Hofmann und Cahours sehr leicht Schwefelallyl ganz rein und in gröfserer Menge erhalten kann.

Die Beobachtung Wertheim's, dafs das aus dem Silbersalze durch Ammoniak abgeschiedene Oel mit salpetersaurem Silber kein Schwefelsilber liefert, wird nun natürlich dadurch erklärt, dafs das Oel reines Schwefelallyl ist, das, wie oben angeführt, mit salpetersaurem Silber sich direct verbindet.

Zum Schlusse führe ich noch einige Versuche an, die ich mit einem von Wertheim selbst aus Knoblauchöl und salpetersaurem Silber dargestellten Präparate ausführte, welches sich noch von der Zeit, wo Wertheim über Knoblauchöl arbeitete, in der Präparatensammlung des Herrn Professor Redtenbacher findet.

Die erhaltenen Resultate stimmen mit denen, welche das zu meinen Versuchen verwendete Präparat gab, sehr gut überein.

I. 0,5855 Grm. gaben 0,277 Silber.

II. 1,017 „ „ 0,496 schwefelsauren Baryt.

	Gefunden		Mittel aus den Analysen des von mir dargestellten Silbersalzes
	I.	II.	
Ag	47,31	—	47,37
S	—	6,70	7,11.

Notiz über Quecksilberäthyl;

von *E. T. Chapman* *).

Aus Aethylbromid kann durch die Einwirkung von verdünntem Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigäther Quecksilberäthyl erhalten werden, gerade so wie aus Aethyljodid. Die Reaction geht bei beiden Substanzen gleich gut vor sich. Das Product wurde identificirt durch die Einwirkung des Jods auf es, und auch durch die Umwandlung zu Zinkäthyl durch Digestion mit metallischem Zink. Ich glaube, dafs diefs das erste Beispiel für die Bildung einer organometallischen Verbindung eines Alkoholradicals aus einer anderen Quelle, als aus dem Jodid, ist.

Es gelang mir nicht, Zinkäthyl durch die Einwirkung von metallischem Zink auf Aethylbromid zu erhalten. Doch wird Zinkbromid gebildet und Gas entwickelt. Die Anwesenheit von Quecksilber erleichtert die Reaction beträchtlich.

Ich will noch erwähnen, dafs Natrium die alkoholischen Lösungen sowohl von Quecksilberäthyl als von Quecksilbermethyl unter Freimachen von Quecksilber zersetzt. Das Natrium schwimmt zuerst auf der Lösung, wird aber dann rasch amalgamirt und sinkt unter, während viel Gas entwickelt wird; zuletzt bleibt eine Quecksilberkugel.

Diese Versuche wurden in dem Laboratorium der London Institution angestellt.

---

*) Journ. of the Chemical Society [2] IV, 150.

Ausgegeben den 16. Juli 1866.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXIX. Bandes zweites Heft.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium des königl. Gewerbeinstituts zu Berlin.

I. Ueber die Malonsäure;

von *Carl Heintzel.*

Die Malonsäure wurde bis jetzt nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. Dessaignes*) erhielt sie aus Aepfelsäure, Kolbe **) und Müller***) aus Cyanessigsäure, und Baeyer †) stellte dieselbe aus dem Malonylharnstoff, der von ihm entdeckten Barbitursäure, dar. Im vergangenen Jahre wurde durch B. Finkelstein ††) die Identität der Dessaignes'- und Kolbe-Müller'schen Malonsäure nachgewiesen; die Identität der Dessaignes'- und Baeyer'schen Malonsäure zu begründen ward Zweck dieser Arbeit.

Die Barbitursäure wurde nach der von Baeyer angegebenen Methode dargestellt. Harnsäure wurde durch Oxy-

*) Diese Annalen CVII, 251.

**) Daselbst CXXXI, 348.

***) Daselbst CXXXI, 350.

†) Daselbst CXXX, 143.

††) Daselbst CXXXIII, 338.

dation mit chlorsaurem Kalium und concentrirter Salzsäure in Alloxan übergeführt und aus der Alloxanlösung durch Zinnchlorür Alloxantin gefällt. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Behandeln der Lösung mit viel kaltem Wasser wurde aus dem Alloxantin das weifse amorphe Präcipitat dargestellt und aus diesem durch Auflösen in kochendem Wasser die Barbitursäure gewonnen.

Die Barbitursäure endlich wurde in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler mit starker Kalilauge gekocht, bis nur noch ein schwacher Geruch nach Ammoniak zu bemerken war. Sie zersetzt sich hierbei in Malonsäure, Kohlensäure und Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix} CO \\ C_3H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + 3\,H_2O = \left.\begin{matrix} C_3H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2\,NH_3 + CO_2.$$

Die durch Kochen mit Kalilauge erhaltene rothe schwere Flüssigkeit wird mit Essigsäure neutralisirt und mit basisch-essigsaurem Blei versetzt, bis keine Ausfällung mehr erfolgt. Den weifsen voluminösen Niederschlag bringt man auf ein Filter, wascht ihn mit kaltem Wasser aus und zersetzt ihn dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure. Die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte klare Flüssigkeit ist eine Lösung reiner Malonsäure; sie wird auf dem Wasserbad eingedampft und nach gehöriger Concentration unter dem Exsiccator der Krystallisation überlassen.

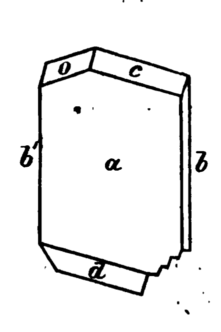
Leider wurde trotz sorgfältigen Arbeitens nur eine verhältnifsmäfsig geringe Menge Malonsäure erhalten; wahrscheinlich ist ein Theil der schon gebildeten Säure durch die während mehrerer Stunden unterhaltene hohe Temperatur der kochenden Kalilauge weiter in Kohlensäure und Essigsäure zerlegt worden.

Es ist sehr schwierig, gut ausgebildete Krystalle der Malonsäure zu gewinnen. Gewöhnlich erhält man Krystall-

rinden, aus schwachen, dachziegelförmig übereinander gelagerten Blättchen bestehend; nur selten erhält man gröfsere isolirte Krystalle.

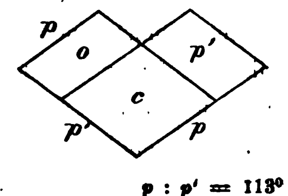
Dieselben erscheinen dann als prismatische Tafeln, an denen man die drei Prismenflächen und die zugehörige Octaïdfläche bemerkt.

Herr Professor Rammelsberg hatte die Güte, die von mir dargestellten Malonsäurekrystalle zu messen und theilt darüber folgende approximative Werthe mit:



$ab' = 93^0$
$ab = 87$
$bc = 111^1/_2$
$co = 137$
$ob' = 111^1/_2$
$ca = 113^1/_2$
$cd = 72$
$ad = 140^1/_2$
$ao = 114^1/_2$.

Die von Finkelstein dargestellten und von Knop gemessenen Krystalle zeigen annähernde Winkelwerthe derselben Krystallform. Knop erkannte die Malonsäurekrystalle als „triklinometrische Combinationen von $\infty P'$, . ∞ ',P . 0P . m, $\bar{P}'\infty$. ,P.", d. h. in Weifs'schen Formeln ausgedrückt: als Combinationen des eingliederigen Systems folgender Flächen:



$p = a : b : \infty c$
$p' = a : b' : \infty c$
$o = a' : b' : c$
$c = c : \infty a : \infty b$

mit den Werthen:

$p : p' = 113^0$ $p : c = 98^1/_2$ $p' : c = 110^0$
$c : a = 115^1/_2$
$o : p = 151$.

Bei Vergleichung der gemessenen Winkel findet man gute Uebereinstimmung zwischen:

ab' und *p* : *c* = 93 und 93½

ca und *p* : *p'* = 113½ und 113.

Die Malonsäure (unter dem Luftpumpenexsiccator getrocknet) schmilzt bei 132°. Nach Dessaignes liegt ihr Schmelzpunkt bei 140°. In höherer Temperatur zersetzt sie sich ohne Rückstand zu hinterlassen in Essigsäure und Kohlensäure. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Eine alkoholische Lösung nimmt nach kurzer Zeit einen schwachen aromatischen Geruch nach Malonsäureäther an.

Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei gaben:

0,2275 Grm. Malonsäure 0,0822 Wasser und 0,2888 Kohlensäure, entsprechend 4,01 pC. H und 34,62 pC. Ɵ.

Die Formel $Ɵ_3H_4Θ_4$ verlangt:

			gefunden Finkelstein	
$Ɵ_3$	36	34,61	34,53	34,62
H_4	4	3,84	3,97	4,01
$Θ_4$	64	61,55	—	—
	104	100,00.		

Von den Salzen der Malonsäure (welche von Finkelstein ausführlich beschrieben worden sind) habe ich nur die beiden characteristischen, das Blei- und Baryumsalz, genauer untersucht.

Malonsaurer Baryt. — Eine wässerige Lösung von Malonsäure giebt mit Chlorbaryum versetzt keinen Niederschlag; auf Zusatz von Ammoniak aber entsteht sofort eine voluminöse, der gefällten Kieselsäure ähnliche Masse von malonsaurem Baryt, die in Wasser schwer löslich ist, auf Zusatz von Essigsäure sich aber leicht löst. Der gefällte malonsaure Baryt, welcher ein wasserfreies Salz zu sein scheint, ist durch Auswaschen nicht vollständig vom Chlorbaryum zu befreien. Um ein reines Präparat darzustellen wird derselbe

in viel heifsem Wasser gelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich warzenförmig gruppirte, atlasglänzende Nadeln eines wasserhaltigen Barytsalzes aus. Es gelingt nicht, durch Erhitzen auf 120° das Krystallwasser zu vertreiben.

0,357 Grm. malonsaurer Baryt gaben durch Schwefelsäure zersetzt 0,3238 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,2127 Baryt = 59,55 pC.

Die von Finkelstein aufgestellte Formel $\Theta_3H_2Ba_2\Theta_4$ + aq. würde verlangen :

		gefunden Finkelstein	gef. H.
$Ba_2\Theta$	59,53	59,25	59,58.

Malonsaures Blei. — Basisch-essigsaures Bleioxyd giebt mit einer wässerigen Lösung von Malonsäure einen voluminösen, weifsen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag von malonsaurem Blei. In Essigsäure und verdünnter Salpetersäure ist das frisch gefällte Bleisalz leicht löslich. Dasselbe wird nach einiger Zeit krystallinisch und kann durch Auswaschen mit Wasser leicht für die Analyse gereinigt werden.

0,7125 Grm. des trockenen Salzes wurden im Porcellantiegel verbrannt, der Rückstand von Blei und Bleioxyd wurde im Wasserstoffstrom erhitzt und gab 0,4760 Blei = 0,51279 Bleioxyd = 71,97 pC.

Die Formel $\Theta_3H_2Pb\Theta_4$ verlangt :

		gefunden Finkelstein			gef. H.
$Pb\Theta$	72,13	71,1	72,05	71,81	71,97.

Malonsaures Silber. — In einer durch Ammoniak neutralisirten Lösung von Malonsäure entsteht durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd ein voluminöser weifser Niederschlag. Derselbe wird nach einiger Zeit krystallinisch und erscheint dann unter dem Mikroscop als ein Aggregat kleiner, schlecht ausgebildeter Nadeln. Das malonsaure Silber ist fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, löslich in Ammoniak und Salpetersäure. Beim Kochen einer wässerigen Lösung bildet sich essigsaures Silber;

beim starken Erhitzen des trockenen Salzes zersetzt es sich unter Verpuffen. Das malonsaure Silberoxyd wurde bereits von Baeyer dargestellt. Die Analyse zeigt genaue Uebereinstimmung mit der des Finkelstein'schen Salzes von der Formel $C_3H_2Ag_2O_4$:

	gefunden Baeyer	gef. Finkelstein
C_3	11,5	11,4
H_2	0,9	0,6
Ag_2	67,35	67,4
O_4	—	—

Gestützt auf diese Thatsachen : die gleiche Zusammensetzung der Säure und ihrer Salze, das gleiche Verhalten derselben zu Reagentien, gestützt ferner darauf, dafs sowohl die von Finkelstein als auch die von mir dargestellten Krystalle der Malonsäure die Flächen desselben Systems zeigen und Uebereinstimmung ihrer Winkelwerthe vorhanden ist, sind wir zu dem Schlufs berechtigt, dafs zuvörderst die verglichenen Säuren identisch sind, dafs also in weiterer Linie die Dessaignes'- und Baeyer'sche Malonsäure identisch ist.

II. Untersuchungen über die Oxysäuren der aromatischen Reihe;

von *Carl Graebe.*

I. Ueber Methylsalicylsäure.

Die Eigenschaft des Gaultheriaöls, mit Kalihydrat eine Verbindung einzugehen, hat zur Aufstellung verschiedener Ansichten über die Natur desselben Veranlassung gegeben. Gerhardt *) erklärte es für eine Säure, als Salicylsäure,

*) Diese Annalen LXXXIX, 362.

in der ein At. Wasserstoff durch Methyl substituirt sei. Nach der Entdeckung der Piria'schen Salicylsäuresalze wurde es von verschiedenen Chemikern als der saure Aether der Salicylsäure aufgefafst und der Aethylbernsteinsäure an die Seite gestellt. Kolbe und Lautemann *) vertraten dagegen die jetzt allein zulässige Ansicht, nach der es Salicylsäuremethyläther ist :

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}HO\\CO_2OH_3\end{matrix}\right..$$

In Bezug auf die mit Kalihydrat entstehende Verbindung gelangten sie aber zu einer eigenthümlichen Anschauungsweise, indem sie, um die Möglichkeit der Vereinigung eines Aethers mit einer Base zu erklären, die Annahme einer molecularen Umlagerung zu Hülfe zogen. Die entstehende Verbindung betrachteten sie als das Kaliumsalz der Methylsalicylsäure, welche sich aus dem Gaultheriaöl dadurch bilde, dafs das Methyl seinen Platz wechsele. Da aus der genannten Verbindung durch Salzsäure nicht Methylsalicylsäure, sondern wieder Gaultheriaöl ausgeschieden wird, so glaubten sie, dafs hierbei die umgekehrte Umlagerung, wie oben, stattfinde, dafs die Methylsalicylsäure frei nicht bestehen könne, sondern sich in das isomere salicylsaure Methyl verwandele.

Nachdem aber Saytzeff **) nachgewiesen, dafs die Anissäure als Methoxyparabenzoësäure aufgefafst werden mufs, war die obige Hypothese nicht mehr haltbar und die Annahme, dafs die aus Gaultheriaöl und Kalihydrat entstehende Verbindung methylsalicylsaures Kalium sei, gleichfalls unzulässig, da man mit Recht erwarten durfte, dafs die Methylsalicylsäure eine der Anissäure in ihrem Verhalten ähnliche, beständige Säure sein würde.

---

*) Diese Annalen CXV, 174.

**) Daselbst CXXVII, 129.

Das s. g. gaultheriasaure Kalium konnte demnach nichts anderes als *Kaliumsalicylsäuremethyläther* sein :

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}KO\\CO_2CH_3\end{matrix}\right..$$

In einer vorläufigen Notiz *) habe ich schon mitgetheilt, dafs es mir gelungen ist, die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise experimentell zu beweisen.

Durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf Kaliumsalicylsäuremethyläther läfst sich das Kalium durch Methyl und Aethyl ersetzen und es entstehen die Cahours'schen Aether :

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3O\\CO_2CH_3\end{matrix}\right.$ Methylsalicylsaures Methyl

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5O\\CO_2CH_3\end{matrix}\right.$ Aethylsalicylsaures Methyl.

Cahours **) hat den letzteren als Methylsalicylsäureäthyläther beschrieben. Durch Kochen mit Natronlauge und nachheriges Fällen mit Salzsäure erhält man aus dem ersten der beiden Aether die Methylsalicylsäure

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3O\\CO_2H\end{matrix}\right.,$$

aus dem zweiten die Aethylsalicylsäure

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5O\\CO_2H\end{matrix}\right..$$

Hierdurch ist unzweifelhaft bewiesen, dafs im gaultheriasauren Kalium der Wasserstoff des Hydroxyls durch Kalium vertreten ist.

Dafs das kaliumsalicylsaure Methyl schon durch Kalihydrat gebildet wird, während die analoge Milchsäureverbindung nur durch Kalium entsteht, stimmt mit der Eigenschaft des Phenols, durch Kalihydrat in Kaliumphenylat übergeführt zu werden, und dem Verhalten der Alkohole der

*) Diese Annalen CXXXVI, 124.

**) Daselbst XCII, 315.

Fettreihe, in denen nur durch die Metalle selbst die Substitution des Wasserstoffs bewirkt wird, überein.

Die Methylsalicylsäure kann man auch als Methoxysalylsäure bezeichnen, wie ich diefs in meiner vorläufigen Notiz gethan habe, da man sie ja als eine Benzoësäure ansehen kann, in der ein der Salicylsäurereihe entsprechender Wasserstoff durch Methoxyl, CH_3O, ersetzt ist.

In Folgendem theile ich das Nähere über die Methylsalicylsäure mit. Die Aethylsalicylsäure habe ich nicht weiter verfolgt, da sie Kraut *), der dieselbe gleichzeitig mit mir fand, zum Gegenstand einer Untersuchung machen will.

Darstellung der Methylsalicylsäure.

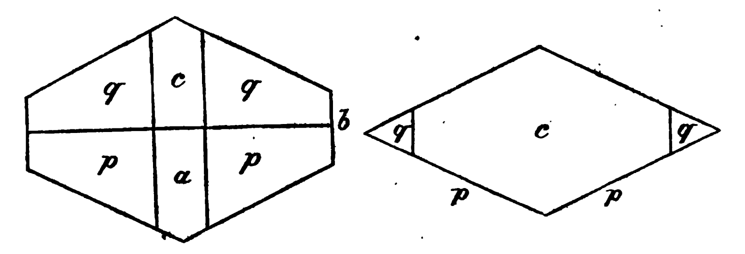
Um den Methylsalicylsäuremethyläther zu erhalten, ist es nicht nöthig, das kaliumsalicylsaure Methyl für sich darzustellen, sondern man läfst direct Gaultheriaöl, Kalihydrat und Jodmethyl aufeinander wirken. 1 Theil Gaultheriaöl, $\frac{1}{2}$ Th. KHO, welches vorher in Alkohol gelöst wurde, und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Theile Jodmethyl werden einige Stunden auf 100 bis 120° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Zur Darstellung gröfserer Mengen eignen sich die birnförmigen Sodaflaschen, die man mit einem Caoutchoucpfropfen verschliefst, sehr gut.

---

*) Zeitschrift für Chemie 1865, 585. — Während ich mit der Darstellung der Aethylsalicylsäure beschäftigt war, theilte Herr Dr. Kraut der Naturforscherversammlung in Hannover mit, dafs er die Aethylsalicylsäure entdeckt habe; in derselben Sitzung berichtete Herr Prof. Erlenmeyer in meinem Namen über die Methylsalicylsäure. Obwohl nun die Auffindung einer dieser Säuren offenbar auch die der anderen in sich einschliefst, von einem Prioritätsstreit zwischen Herrn Dr. Kraut und mir also nicht die Rede sein kann, indem wir dieselben Thatsachen gleichzeitig fanden, so ist es doch wohl am Einfachsten, Herrn Dr. Kraut die Entdeckung der Aethylsalicylsäure und mir die der Methylsalicylsäure zuzuschreiben.

Der flüssige Inhalt der Röhre wird von dem ausgeschiedenen Jodkalium abgegossen, das überschüssige Jodmethyl durch Abdestilliren wieder gewonnen und dann der Aether durch Kochen mit Natronlauge zersetzt. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich je nach der Temperatur der alkalischen Lösung die Methylsalicylsäure fest oder flüssig aus. Im letzteren Fall, wenn die Lösung heifs war, erstarrt sie beim Erkalten. Die Methylsalicylsäure enthält gewöhnlich noch etwas Salicylsäure beigemengt, von der sie sich meist schon durch zweimaliges Umkrystallisiren reinigen läfst, was an der Eisenchloridreaction zu erkennen ist. Von gröfseren Beimengungen läfst sie sich leicht durch Digeriren mit Kalkmilch, am Besten während einigen Stunden auf dem Wasserbade, befreien. Die Salicylsäure scheidet sich als calciumsalicylsaures Calcium aus, während methylsalicylsaures Calcium in Lösung geht. Nach dieser Methode kann man beide Säuren vollständig trennen.

Eigenschaften. — Aus Wasser krystallisirt scheidet sich die Methylsalicylsäure in grofsen, aber selten gut ausgebildeten Tafeln aus, die kein Krystallwasser enthalten. In deutlich ausgebildeten Säulen erhält man sie bei langsamem Verdunsten einer alkoholischen Lösung. Herr Professor Rammelsberg war so freundlich, folgende Messung auszuführen.



Die Methylsalicylsäure krystallisirt im zwei und eingliederigen System. Da die Flächen etwas matt, zum Theil ge-

krümmt sind, so sind die Messungen nicht genau. Es wäre möglich, dafs die Krystalle zweigliederig, p und q ein Rhombenoctaëder, a und c das rhombische Prisma, b die grade Endfläche c wäre.

	berechnet	beobachtet	
$p : p$	= 131°0′		
$p : a$	= 155°30′	155°10′	$p = a : b : \infty c$
$p : b$	=	* 114°30′	$q = b : c : \infty a$
$p : c$	=	* 113°20′	$a = a : \infty b : \infty c$
$q : q$ über c	= 130°0′		$b = b : \infty a : \infty c$
$q : c$	= 155°0′	155°30′	$c = c : \infty a : \infty b$
$q : b$	=	* 115°0′	

In Alkohol und Aether ist die Säure sehr leicht löslich. Kaltes Wasser nimmt wenig von derselben auf, 1 Theil Methylsalicylsäure bedarf bei 20° C. 200 Theile Wasser zum Lösen; in kochendem ist sie weit löslicher. Sie schmilzt bei 98,5° C., unter Wasser schon bei 72°. Sie läfst sich nicht unzersetzt destilliren, da sie, sowie die Temperatur 200° übersteigt, sich in Anisol und Kohlensäure zu zerlegen beginnt. Die Methylsalicylsäure treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Ihre Lösung reagirt deutlich sauer; sie wird durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° entsteht Salicylsäure und Jodmethyl.

$$\underset{\text{Methylsalicylsäure}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3O\\CO_2H\end{cases}} + JH = \underset{\text{Salicylsäure.}}{C_6H_4\begin{cases}HO\\CO_2H\end{cases}} + JCH_3$$

Chlorwasserstoffsäure nimmt unter denselben Umständen ebenfalls das Methyl als Chlormethyl heraus.

Analyse der Methylsalicylsäure :

I. 0,2077 Grm. gaben 0,4796 CO_2 und 0,1001 H_2O.

II. 0,2260 Grm. gaben 0,5210 CO_2 und 0,1060 H_2O.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_8	96	63,15	62,97	62,88
H_8	8	5,26	5,35	5,27
O_3	48	31,69	—	—
	152	100,00.		

Salze der Methylsalicylsäure.

Die Verbindungen der Methylsalicylsäure mit den Alkalimetallen und mit Ammoniak sind in Wasser sehr leicht löslich und nur schwer gut krystallisirt zu erhalten.

Methylsalicylsaures Calcium $(C_8H_7O_3)_2Ca + 2\,H_2O$. — Mit kohlensaurem Calcium dargestellt scheidet es sich beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in ziemlich grofsen Nadeln aus, die in kochendem Wasser leicht, in kaltem viel weniger löslich sind.

I. 0,3428 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 140° C. 0,0318 H_2O.

II. 0,3210 Grm. bei 140° C. getrocknet gaben 0,0520 CaO.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
$(C_8H_7O_3)_2$	302	88,37	—	—
Ca	40	11,63	—	11,94
	342	100,00		
$2\,H_2O$	36	9,52	9,30	—
	378.			

Methylsalicylsaures Baryum, $(C_8H_7O_3)_2Ba$. — Aus kohlensaurem Baryum und Methylsalicylsäure dargestellt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, so dafs die Lösung beim Krystallisiren fast durch die ganze Masse zu warzenförmig gruppirten mikroscopischen Krystallen erstarrt. Das Salz verlor bei 100° nichts an Gewicht.

0,3553 Grm. gaben 0,1604 kohlensaures Baryum.

	berechnet		gefunden
$(C_8H_7O_3)_2$	302	68,61	—
Ba	137	31,39	31,21
	439.		

Methylsalicylsaures Silber, $C_8H_7AgO_3$. — Fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung von methylsalicylsaurem Ammonium als weifser Niederschlag. Aus Wasser umkrystallisirt schied es sich in kleinen, sehr schön stern- oder blumenkohlartig gruppirten Nadeln aus. In kaltem Wasser wenig, in heifsem reichlicher löslich.

0,2813 Grm. gaben 0,1178 Ag.

	berechnet		gefunden
$C_8H_7O_3$	151	58,30	—
Ag	108	41,70	41,87
	259.		

Methylsalicylsaures Blei, $(C_8H_7O_3)_2Pb + H_2O$. — Durch Fällen des methylsalicylsauren Ammoniums mit essigsaurem Blei und Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es in schönen prismatischen Krystallen, die sich meist büschelförmig gruppiren. Kaltes Wasser löst wenig, heifses etwas mehr.

I. 0,4460 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0,0155 H_2O.

II. 0,2160 Grm. wasserfreien Salzes gaben 0,0291 PbO und 0,0603 Pb.

III. 0,1920 Grm. wasserfreien Salzes lieferten 0,1125 $PbSO_4$.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
$(C_8H_7O_3)_2$	302	59,34	—	—	—
Pb	207	40,66	—	40,41	40,20
	509	100,00			
H_2O	18	3,41	3,47	—	—
	527.				

Methylsalicylsaures Aethyl, $C_6H_4\begin{cases}CH_3O\\COC_2H_5O\end{cases}$. — Cahours erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Jodmethyl auf Kaliumsalicylsäureäthyläther. Aus der Methylsalicylsäure bildet sie sich durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung derselben. Den Siedepunkt fand ich bei 260° corrigirt unter 750 MM. Druck.

0,2080 Grm. gaben 0,5062 CO_2 und 0,1262 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	66,67	66,38
H_{12}	12	6,67	6,75
O_3	48	26,66	—
	180	100,00.	

Beim Behandeln des Aethers mit Jodwasserstoff wird zuerst und mit gröfserer Leichtigkeit das im Carboxyl befindliche Aethyl und dann erst das Methyl herausgenommen.

II. Verhalten der Oxybenzoësäure gegen Jod- und Chlorwasserstoff.

Ueber das Verhalten der Oxysäuren der aromatischen Reihe gegen Jodwasserstoff lagen bis jetzt zu wenig Thatsachen vor, um allgemein entscheiden zu können, welche derselben durch obiges Reagenz in sauerstoffärmere Verbindungen übergeführt werden, und welche diese Umwandlung nicht erleiden. Kolbe und Lautemann hatten gefunden, dafs Salicylsäure sich durch Jodwasserstoff nicht in Benzoësäure überführen läfst; dagegen erhielt in neuester Zeit Crum-Brown *) aus der Mandelsäure Alphatoluylsäure. Um weiteres Material zur Entscheidung obiger Frage zu erhalten, habe ich Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure und Carbohydrochinonsäure mit Jodwasserstoff behandelt und gefunden, dafs die genannten Säuren sich wie die Salicylsäure verhalten, dafs auf diesem Wege keine Benzoësäure gebildet wird. Berücksichtigt man nun ferner, dafs Jodwasserstoff und Phenol kein Jodbenzol oder Benzol geben, dafs aus Benzylalkohol aber Benzyljodür entsteht, so ergiebt sich, dafs das Hydroxyl, welches einen Wasserstoff des Ben-

*) Zeitschrift für Chemie 1865, 442.

zols substituirt, nicht bei Einwirkung von Jodwasserstoff durch Jod ersetzt wird, dafs aber an Stelle dieses Radicals leicht Jod tritt, wenn es sich in einer den Charakter der Fettkörper tragenden Seitenkette der aromatischen Verbindungen befindet. Das Hydroxyl verhält sich demnach dem Chlor ganz analog, in der Benzolgruppe ist es viel fester gebunden, viel schwieriger gegen andere Radicale oder Elemente auszutauschen, als in den Verbindungen der Fettkörper. Auch durch Chlorwasserstoff wird, im Gegensatz zu den Oxysäuren der Fettreihe, das Hydroxyl in den Oxybenzoësäuren nicht gegen Chlor ausgetauscht, wie diefs nach Kekulé's *) Beobachtung bei der Milchsäure der Fall ist.

Dagegen üben Jodwasserstoff und Chlorwasserstoff eine eigenthümliche Einwirkung auf dieselben aus. Sie erleichtern das Zerfallen derselben in Kohlensäure und Phenol resp. Oxyphenol, bewirken, dafs die Spaltung in diese beiden Bestandtheile bei niedrigerer Temperatur stattfindet, als beim Erhitzen dieser Säuren für sich allein oder mit Wasser. Auch verdünnte Schwefelsäure bewirkt mit derselben Leichtigkeit die Abspaltung von Kohlensäure.

Salicylsäure.

Beim Erhitzen der Salicylsäure in zugeschmolzenen Röhren für sich oder mit Wasser beginnt erst zwischen 220 bis 230° ein langsames Zerfallen, erwärmt man dieselbe aber mit concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure (1 Th. englische Schwefelsäure auf 3 Th. Wasser), so beginnt die Spaltung schon bei 140 bis 150°. Auf die Schnelligkeit der Zersetzung ist die Menge der mit der Salicylsäure erwärmten Säure von bedeutendem Einflufs, und zwar geht das Zerfallen um so

*) Diese Annalen CXXX, 14.

rascher von Statten, je gröfser dieselbe ist. Erwärmt man die Röhren so lange, bis beim Oeffnen keine Kohlensäure mehr entweicht, so erhält man fast die theoretische Menge Phenol. 10 Grm. Salicylsäure gaben 7 Grm. Phenol statt der berechneten $7^3/_4$ Grm. Durch Waschen mit kohlensaurem Natrium von der anhängenden Chlorwasserstoffsäure befreit und dann durch Destillation von dem meisten Wasser getrennt, wurde das Phenol, obgleich es noch nicht vollständig wasserfrei überging, doch sogleich krystallisirt erhalten. Die Angabe, dafs Spuren von Wasser den Schmelzpunkt unter 0° herunterdrücken, ist daher nur für ein nicht ganz reines Phenol richtig. Das aus Salicylsäure erhaltene Phenol besitzt den characteristischen Geruch des aus Theer dargestellten, doch viel weniger intensiv und unangenehm. Es steht diefs in Uebereinstimmung mit der Angabe Hugo Müller's *), dafs der intensive Geruch des käuflichen Phenols hauptsächlich von einer Schwefelverbindung herrührt. Den Siedepunkt fand ich bei 183° C. corrigirt bei 751,3 MM. Barometerstand, den Schmelzpunkt bei 37,5°. Das specifische Gewicht betrug bei 38° 1,0667. Die Abweichungen dieser Zahlen von den in den Lehrbüchern gegebenen rühren jedenfalls daher, dafs die letzteren an einem von Cresol nicht ganz freien Phenol gefunden wurden.

0,2101 Grm. gaben 0,5886 CO_2 und 0,1228 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_6	72	76,59	76,46
H_6	6	6,39	6,49
O	16	17,02	
	94	100,00.	

Bei dem Zerfallen der Salicylsäure bei Gegenwart wässeriger Säuren entsteht noch spurenweise ein Körper, der in

*) Zeitschrift für Chemie 1865, 270.

seinem Verhalten mit dem von Schmitt und Kolbe *) entdeckten rothen Farbstoff aus Phenol übereinstimmt, dessen Menge aber zu gering war, um eine genauere Untersuchung möglich zu machen.

Dafs nicht die Salicylsäure, sondern das Phenol wesentlich bei der Bildung desselben ist, geht daraus hervor, dafs er auch bei dem unten beschriebenen Zerfallen der Paraoxybenzoësäure sich bildet.

Paraoxybenzoësäure

verhält sich gegen Jod- und Chlorwasserstoff wie die Salicylsäure. Das Zerfallen beginnt nur schon etwas früher, und zwar beim Erhitzen für sich allein oder mit Wasser bei 200 bis 210°, beim Erwärmen mit den genannten Säuren bei 135 bis 140°. Das erhaltene Phenol ist mit dem aus Salicylsäure gewonnenen identisch. Den Siedepunkt fand ich bei 182 bis 183° corrigirt, den Schmelzpunkt bei 37°.

Die *Oxybenzoësaure* wird wie die beiden isomeren Säuren durch Jodwasserstoff nicht in Benzoësäure übergeführt, unterscheidet sich aber von denselben durch die gröfsere Beständigkeit. Sie zerfällt für sich oder mit Säuren erhitzt erst bei Anwendung einer sehr hohen Temperatur.

Carbohydrochinonsäure zerfällt für sich erhitzt bei Temperaturen, die über 200° liegen, in Brenzcatechin und Hydrochinon. Dieselben Producte treten auch beim Erwärmen mit den wässerigen Mineralsäuren auf, doch wird dabei Brenzcatechin in überwiegender Menge gebildet. Ob beim Einhalten gewisser Temperaturgrenzen nur Brenzcatechin ent-

*) Diese Annalen CXIX, 169.

steht, habe ich augenblicklich nicht entscheiden können, da mir nicht genug Material zu Gebote stand.

Mit concentrirter Salzsäure erwärmt beginnt die Carbohydrochinonsäure bei 150⁰ sich zu zersetzen.

III. Ueber Anissäure.

1) *Bildung aus Paraoxybenzoësäure* *).

Die Anissäure war bisher noch nicht künstlich aus einer anderen aromatischen Säure erhalten worden. Nachdem es mir aber gelungen war, aus der Salicylsäure die Methylsalicylsäure zu erhalten, so war zu erwarten, dafs sie sich aus der Paroxybenzoësäure auf dieselbe Weise bilden würde. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Der *Paraoxybenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4\begin{cases}HO\\CO_2C_2H_5\end{cases}$, den ich als Ausgangspunkt wählte, wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Paroxybenzoësäure in Alkohol erhalten. Nach dem Ausfällen mit Wasser, Waschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und Trocknen der erhaltenen festen Verbindung über Schwefelsäure ging dieselbe bei der Destillation bei 297 bis 298⁰ (uncorrigirt) über und erstarrte in der Vorlage zu einer farblosen Krystallmasse. Der Schmelzpunkt lag bei 112,5⁰.

0,2535 Grm. gaben 0,6063 CO_2 und 0,1418 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_9	108	65,06	65,23
H_{10}	10	6,03	6,20
O_3	48	28,91	—
	166	100,00.	

---

*) In Gemeinschaft mit Herrn Dr. Schultzen habe ich nach derselben Methode aus der Oxybenzoësäure die *Methoxybenzoësäure* erhalten. Wir werden darüber in Kürze Genaueres berichten.

Das paraoxybenzoësaure Aethyl riecht nur schwach ätherisch, ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser wenig löslich. Mit concentrirter Natronlauge versetzt erhält man *Natriumparaoxybenzoësaures Aethyl*, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NaO\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right.$. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Eintragen von Natrium in die ätherische Lösung des Paraoxybenzoësäureäthers. Das Natrium löst sich schon in der Kälte unter Wasserstoffentwickelung auf. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das natriumparaoxybenzoësaure Aethyl als feste Verbindung. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung paraoxybenzoësaures Aethyl, während Chlornatrium gebildet wird:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}NaO\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. + ClH = C_6H_4\left\{\begin{matrix}HO\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. + NaCl.$$

Durch Kochen der wässerigen Lösung bildet sich nach folgender Gleichung Alkohol und paraoxybenzoësaures Natrium:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}NaO\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. + H_2O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}HO\\CO_2Na\end{matrix}\right. + C_2H_6O.$$

Durch Erhitzen der trockenen Verbindung mit Jodmethyl und Alkohol (als Lösungsmittel) in zugeschmolzenen Röhren während einigen Stunden auf 110° bis 120° entsteht Anissäureäther.

$$\underset{\text{Natriumparaoxybenzoësäureäther}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix}NaO\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right.} + CH_3J = \underset{\text{Anissäureäther.}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3O\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right.} + NaJ.$$

Aus letzterem erhielt ich nach dem Kochen mit Natronlauge, auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Lösung, die Anissäure in etwas gelblich gefärbten Krystallen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde sie in den characteristischen langen farblosen Nadeln erhalten, die bei 173 bis 174° schmolzen.

0,2074 Grm. gaben 0,4802 CO_2 und 0,1088 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_8	96	63,15	63,24
H_8	8	5,26	5,51
O_3	48	31,69	—
	152.		

2) *Verhalten gegen Chlorwasserstoff.*

C. Saytzeff *) hat gezeigt, dafs durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Anissäure Jodmethyl und Paraoxybenzoësäure entsteht. Es schien mir interessant, zu untersuchen, ob die Chlorwasserstoffsäure gleichfalls die Eigenschaft besitzt, das Methyl aus den Methoxysäuren herauszunehmen. Anissäure wurde mit der doppelten Menge concentrirter Salzsäure auf 120 bis 130° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwichen grofse Mengen eines mit grüner Flamme brennenden Gases. Nach 6- bis 8stündigem Erhitzen war die Reaction vollendet, was sich sowohl an dem Aussehen des Röhreninhalts erkennen liefs, indem die langen Nadeln der Anissäure sich in tafelförmige Krystalle verwandelt hatten, als auch daran, dafs bei weiterem Erhitzen auf 120° kein Gas mehr entwich. Die in der Röhre ausgeschiedenen gelb gefärbten Krystalle wurden durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt. Aus der heifsen Lösung schieden sich beim Erkalten farblose schiefe Säulen aus, die bei 100° ihr Krystallwasser verloren und dann bei 210° schmolzen.

0,2449 Grm. bei 100° getrockneter Säure gaben 0,5524 CO_2 und 0,0983 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_7	84	60,87	61,08
H_6	6	4,35	4,46
O_3	48	34,78	—
	138	100,00.	

*) Diese Annalen CXXVII, 129.

Obige Säure ist mithin Paraoxybenzoësäure. Die Salzsäure verhält sich demnach gegen Anissäure der Jodwasserstoffsäure analog.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3O\\CO_2H\end{cases} + ClH = C_6H_4\begin{cases}HO\\CO_2H\end{cases} + CH_3Cl$$

Anissäure Paraoxybenzoësäure.

Will man diese Reaction zur Darstellung von Paraoxybenzoësäure und Anissäure benutzen, so darf man beim Erhitzen der zugeschmolzenen Röhre die Temperatur nicht über 130° steigern, da sonst, wie oben angegeben, die entstandene Paraoxybenzoësäure in Phenol und Kohlensäure zerfällt.

Berlin, 2. April 1866.

III. Verhalten des Anisols gegen Jodwasserstoff;

von *Demselben.*

Anisol wurde mit concentrirter Jodwasserstoffsäure einige Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Wie vor dem Erhitzen, so hatten sich auch nach demselben zwei Flüssigkeitsschichten in der Röhre übereinander abgelagert. Während aber ursprünglich das Anisol auf der schwereren Jodwasserstoffsäure schwamm, nahm nun die wässerige Lösung die obere, die ölige Flüssigkeit die untere Stelle ein. Letztere wurde durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Zwischen 40 bis 50° ging Jodmethyl, bei 180 bis 185° Phenol über.

Aus Anisol und Jodwasserstoffsäure entsteht mithin Phenol und Jodmethyl :

$$C_6H_5(CH_3O) + HJ = C_6H_5(HO) + CH_3J.$$

Das Anisol reiht sich diesem Verhalten nach mehr den Methoxysäuren, als den Aethern der Fettreihe an.

Der Einflufs der Carboxylgruppe auf die Leichtigkeit des Austausches des Methyls in den Methoxverbindungen gegen Wasserstoff, der bei der Methylmilchsäure im Vergleich zu den Aethern der Fettreihe ein vollständig verschiedenes Verhalten bedingt, ist auch bei dem Anisol einerseits und der Methylsalicylsäure und der Anissäure anderseits zu bemerken, nur viel weniger auffallend. Am Besten läfst sich bei Anwendung von Chlorwasserstoff erkennen, dafs das Methyl im Anisol fester als in den beiden Methoxybenzoësäuren gebunden ist. Während, wie oben nachgewiesen, Anissäure und Methylsalicylsäure beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120 bis 130° sich leicht in die entsprechenden Oxysäuren verwandeln, wird bei dieser Temperatur das Methyl noch nicht aus dem Anisol herausgenommen. Erst bei höherer Temperatur bewirkt Salzsäure die Bildung von Phenol und Chlormethyl aus demselben.

Ueber eine neue Klasse zusammengesetzter metallhaltiger Radicale;

von *M. Berthelot* *).

II.

I. Die Kupferoxydul- oder Silberoxydsalze sind nicht die einzigen, welche auf Acetylen unter Bildung metallhaltiger

*) Bulletin de la société chimique de Paris, 1866, V, 182. Fortsetzung der in diesen Annalen Bd. CXXXVIII, S. 245 stehenden Abhandlung.

Acetyl-Radicale einwirken können; ich habe dieselbe Eigenschaft auch für verschiedene andere Salze und besonders für Salze, die sich von Metalloxydulen ableiten, beobachtet. Dahin gehören namentlich die Goldoxydul- und Chromoxydulsalze.

In der That wirkt das unterschwefligsaure Goldoxydul-Natron, mit Ammoniak versetzt, auf das Acetylen ein (bei gänzlicher Abwesenheit von Quecksilber); ich habe beobachtet, dafs die Flüssigkeit sich bald trübt und reichliche gelbe Flocken ausscheidet. Indessen wird die Einwirkung sehr rasch eine langsamere; selbst nach mehreren Stunden und mehreren Tagen bleibt sie noch sehr unvollständig, indem sich noch viel Acetylen und unterschwefligsaures Doppelsalz überschüssig zusammen vorfinden. Es bildet sich vermuthlich irgend ein die Einwirkung hemmendes Product; denn das noch überschüssig vorhandene Acetylen wirkt mit frischem unterschwefligsaurem Doppelsalz zusammengebracht auf dieses wieder ein, während das schon der Einwirkung unterworfen gewesene unterschwefligsaure Doppelsalz mit frischem Acetylen zusammengebracht auf dieses nur äufserst langsam einwirkt. Der gesammelte, ausgewaschene und getrocknete Niederschlag detonirt bei der geringsten Berührung mit einem harten Körper mit starker Explosion und grofser Flamme; er hinterläfst ein Gemenge von Kohle und metallischem Gold; ich habe nicht festgestellt, ob er Stickstoff enthält. Es ist mir nicht gelungen, aus dieser neuen Verbindung Acetylen wieder zu erhalten. Doch betrachte ich sie als ein *Aurosacetyloxyd*.

Unter den Salzen, über deren Einwirkung auf das Acetylen ich Versuche angestellt habe, ist noch das schwefelsaure Chromoxydul zu nennen. Man weifs durch Péligot's Untersuchungen, mit welcher Begierde dieses Salz den Sauerstoff und das Stickoxyd absorbirt. Ich habe festgestellt, dafs

die blaue Flüssigkeit, welche man durch Mischen des schwefelsauren Chromoxyduls mit Ammoniak und Chlorammonium erhält, auch das Acetylen in beträchtlicher Menge absorbirt. Zugleich entfärbt sich diese Flüssigkeit fast vollständig, indem sie nur noch eine röthlich-gelbe Farbe behält. Ist sie concentrirt, so bildet sich sogleich ein Niederschlag von ins Violette ziehender Rosenfarbe; ist sie verdünnt, so bleibt sie klar. In jedem Falle wechselt sie bald wieder die Farbe und wird sie rosenroth, was eine höhere Oxydation des Chroms anzeigt; ein neuer Niederschlag bildet sich zugleich und ein Gas entwickelt sich, welches Aethylen ist. Diese Oxydation wird durch die Anwesenheit des Acetylens bewirkt; denn die ursprüngliche blaue Flüssigkeit bleibt unter denselben Bedingungen viel länger unverändert. Es scheint sich also zuerst ein *Chromosacetyloxyd* zu bilden, welches alsbald das Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff zur höheren Oxydation des Chroms dient, während der Wasserstoff an das Acetylen tritt. Das Endresultat dieser Reactionen kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2\,Cr_2O_2 + C_4H_2 + H_2O_2 = 2\,Cr_2O_3 + C_4H_4.$$

Das Chromoxydulsalz absorbirt das Acetylen nur, wenn es in alkalischer Lösung ist. Dasselbe Salz wirkt weder auf das Kohlenoxyd, noch auf das Aethylen ein. Die Einwirkung auf das Acetylen ist übrigens eine ihm eigenthümliche, denn die schwefelsauren Salze des Eisenoxyduls, des Manganoxyduls, des Kobaltoxyduls und des Nickeloxyduls, das Zinnchlorür und ähnliche Verbindungen absorbiren, wenn in einer Mischung von Ammoniak und Chlorammonium gelöst, das Acetylen nicht in anderer Weise, als es reines Wasser thut, mindestens bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Ammoniak versetztes kohlensaures Thallium giebt einige Anzeichen von Einwirkung.

Ich glaube, dafs es möglich sein mufs, Acetyl-Verbindungen zu erhalten, welche sich von diesen verschiedenen Metalloxyden und auch von den Platinoxydul-, Palladiumoxydul-, Uranoxydul- u. a. Salzen ableiten. So lange diese Eigenschaft nur für die Kupferoxydul- und Silberoxydsalze bekannt war, konnte sie als eine ausnahmsweise erscheinen, und diefs mit um so gröfserer Wahrscheinlichkeit, als mehrere dem Kupferoxydul und dem Silberoxyd entsprechende Verbindungen dieser beiden Metalle isomorph sind *). Aber die für das Goldoxydul und das Chromoxydul festgestellten Thatsachen lassen diese Eigenschaft als eine allgemeiner statthabende betrachten.

II. Jetzt schon kann ich zur Unterstützung dieser Betrachtungen die folgenden Beobachtungen über das Allylen, d. h. das nächste Homologe des Acetylens, mittheilen.

In der ersten Abtheilung dieser Abhandlung habe ich einige Thatsachen mitgetheilt, welche zu der Annahme der Existenz einer Chlor- und einer Jodverbindung des *Cuprosallyls* führen. Diese Verbindungen erhält man, indem man Allylen auf die Doppelsalze von Kupferchlorür und Chlor-

---

*) Ich habe angegeben, wie die neuen Radicale von dem Acetylen, dieses als dem Ammoniak vergleichbar betrachtet, abgeleitet werden können, Ich glaube hier auch angeben zu sollen, wie man andererseits die neuen Oxyde auf die entsprechenden Metalloxydule zu beziehen hat. Das Cuprosacetyloxyd kann von dem Kupferoxydul abgeleitet werden durch die Substitution des Restes eines Kohlenwasserstoffes an die Stelle von Sauerstoff :

$$\left.\begin{matrix} Cu, O \\ Cu, O \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} CuO \\ Cu(C_4H) \end{matrix}\right\}.$$

Und ebenso das Argentacetyloxyd :

$$\left.\begin{matrix} AgO \\ AgO \end{matrix}\right\}. \qquad \left.\begin{matrix} AgO \\ Ag(C_4H) \end{matrix}\right\}.$$

Diese Formeln lassen gewisse Beziehungen deutlicher hervortreten als die von mir früher gegebenen (vgl. auch noch am Ende dieses Aufsatzes).

kalium und von Kupferjodür und Jodkalium einwirken läfst. Sie sind weniger beständig als die Chlor- und die Jodverbindung des Cuprosacetyls. Wirklich ist, wenn man der Lösung von Kupferjodür-Jodkalium etwas Ammoniak zusetzt, der durch Allylen in derselben hervorgebrachte gelbe Niederschlag frei von Jod und anscheinend identisch mit der gewöhnlichen Kupferverbindung des Allylens *).

Bekanntlich wirkt das Allylen auch auf die in Ammoniak gelösten Silbersalze ein. Durch Einleiten von Allylengas in eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber habe ich ein *Argentallylchlorür* erhalten, als einen flockigen weifsen, bei Einwirkung des Lichtes sich rosenroth färbenden Niederschlag. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $[C_6H_3Ag(C_6H_3Ag_2)]Cl$, welche der der zweiten Reihe metallhaltiger Acetyl-Radicale $[C_4HAg(C_4HAg_2)]O$ vergleichbar ist, oder der von einer der Reiset'schen Basen $[NH_3(NH_3Pt)]O$, oder endlich dem in Salzen enthaltenen ammoniakalischen Silberoxyd $[NH_3(NH_3Ag)]O$. Durch Salzsäure wird dieser Niederschlag zu Allylen und Chlorsilber umgewandelt :

$$[C_6H_3Ag(C_6H_3Ag_2)]Cl + 2\,HCl = 2\,C_6H_4 + 3\,AgCl.$$

Durch Salpetersäure wird er oxydirt unter Bildung von Chlorsilber und von salpetersaurem Silber in solchem Verhältnifs, dafs das in Lösung gehende Silber mit Salzsäure gefällt eine neue Menge Chlorsilber liefert, welche das Doppelte von der des bei der Einwirkung der Salpetersäure zuerst entstandenen Chlorsilbers beträgt.

Es ist mir nicht gelungen, das Argentallyloxyd zu isoliren. Man weifs durch Liebermann's Analysen, dafs der durch Allylen in einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber hervorgebrachte Niederschlag der Formel C_6H_3Ag entspricht, d. h. dafs er eine von der des Argent-

*) Ich habe bestätigt, dafs diese Verbindung kein Chlor enthält.

acetyloxyds (C_4HAg, Ag)O ganz verschiedene Constitution hat. Er differirt von dem Argentallyloxyd (C_6H_3Ag, Ag)O*) um die Elemente des Silberoxyds, welche Elemente durch die Einwirkung des Ammoniaks bei der Bildung des Niederschlages eliminirt werden. Doch scheint ein Argentallyloxyd einige Minuten lang zu existiren, in Form eines gelben Niederschlages, welcher bei der Einwirkung des Allylens auf ammoniakalisches salpetersaures Silber zuerst entsteht; aber diese Verbindung färbt sich rasch weifs, sobald sie mit einem Ueberschufs der Flüssigkeit, in welcher sie sich bildete, geschüttelt wird, und nimmt zugleich die Zusammensetzung des Argentallylens an. Alle diese Thatsachen sind leicht zu begreifen, wenn man die von mir aufgestellte Vergleichung zwischen dem Ammoniak und dem Acetylen zu Grunde legt:

Ammoniak	NH_3	C_4H_2 u. C_6H_4	C_4HAg	C_6H_3Ag
Ammoniumoxyd	$(NH_3H)O$		$(C_4HAg, Ag)O$	$(C_6H_3Ag, Ag)O$.

Das Argentallyloxyd, weniger beständig als das Argentacetyloxyd und in dieser Beziehung dem Ammoniumoxyd vergleichbar, würde sich zu Silberoxyd, das dem Wasser vergleichbar, und zu Argentallylen, das dem Ammoniak vergleichbar wäre, spalten :

$$(NH_3, H)O = NH_3 + HO;$$
$$(C_6H_3Ag, Ag)O = C_6H_3Ag + AgO.$$

Wenn das Argentallylen wirklich dem Ammoniak vergleichbar ist, so mufs es durch Einwirkung auf gewisse metallische Lösungen Salze bilden können. Ich habe einige Versuche in dieser Richtung angestellt. Läfst man Argentallylen in einer neutralen, möglichst concentrirten Lösung von schwefelsaurem Silber in schwefelsaurem Ammoniak digeriren, so verändert der erstere Körper sein Aussehen und wird körnig und krystallinisch. Das Product wird mit

*) Oder [$C_6H_3Ag(C_6H_3Ag$, Ag)]O in der zweiten Reihe.

grofsen Mengen Wasser durch Decantiren gewaschen. Nach mehrmaligem Auswaschen verwandelt es sich theilweise zu einem krystallinischen gelben, dem mineralischen Turbith analogen Salz *). Man fährt mit dem Auswaschen fort, bis, wenn man den Niederschlag in Wasser zertheilt und fast sofort decantirt, die Flüssigkeit nur noch Spuren von schwefelsaurem Silber enthält — viel kleinere Mengen, als die das schwefelsaure Silber unter denselben Umständen in Wasser vertheilt geben würde. In diesem Zeitpunkt besteht der in solcher Art erhaltene Körper vorzugsweise aus schwefelsaurem Argentallyl. Aber dieser Körper ist wenig beständig; bei dem Digeriren mit Wasser giebt er an es fortwährend schwefelsaures Silber ab. Durch Ammoniak wird er sofort zersetzt, unter Wiederbildung von schwefelsaurem Silber und Argentallylen. Nimmt man eine der der Chlorverbindung analoge Zusammensetzung an, so erklären sich diese Reactionen leicht :

$$SO_3[C_6H_3Ag(C_6H_3AgAg)]O = SO_3, AgO + 2\,C_6H_3Ag.$$

Die Reinheit dieses Salzes war mir zu zweifelhaft, als dafs mir eine Analyse von Nutzen hätte erscheinen können; aber die Existenz desselben ist meiner Ansicht nach nicht zweifelhaft.

Läfst man das Argentallylen mit in Chlorammonium gelöstem Chlorsilber digeriren, so verändert es gleichfalls sein Aussehen. Aber der Niederschlag, welcher bleibt, löst sich vollständig in der zum Auswaschen angewendeten concentrirten Lösung von Chlorammonium, welcher Umstand mich verhinderte ihn zu untersuchen. Er erklärt sich daraus, dafs das Argentallylen sich in der Kälte in einer concentrirten Lösung von Chlorammonium auflöst. Verdünnt man die

---

*) Das reine schwefelsaure Silber wird durch Auswaschen oder Verdünnen nicht zersetzt.

Lösung mit Wasser, so scheidet sich reines Chlorsilber aus. Dieselbe Reaction geht unmittelbar vor sich, wenn man das Argentallylen mit einer Lösung von Chlorammonium kochen läfst; es wandelt sich zu Allylen um, das sich entwickelt, und zu Chlorsilber, welches sich auflöst und durch Wasser gefällt wird :

$$C_6H_3Ag + NH_3HCl = C_6H_4 + AgCl + NH_3.$$

Ich halte es für wahrscheinlich, dafs der vorstehenden Zersetzung die Bildung einer wenig beständigen Chlorverbindung des Argentallyls vorhergeht. In der That zersetzt sich das Argentacetylchlorür bei dem Kochen mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium in analoger Weise, wenn auch viel langsamer, unter Bildung von Acetylen und Chlorsilber :

$$(C_4HAg, Ag)Cl + NH_3HCl = C_4H_2 + 2\,AgCl + NH_3.$$

Alle diese Thatsachen tragen dazu bei, den Parallelismus der Reactionen des Allylens und des Acetylens bei Einwirkung von Metalllösungen festzustellen. Nur spalten sich die Oxyde, die Chlorüre und überhaupt die Salze der metallhaltigen Allyl-Radicale viel leichter, als die entsprechenden Salze der metallhaltigen Acetyl-Radicale. Es geht hier Etwas den Reactionen der wasserstoffhaltigen Alkalien Entsprechendes vor sich, welche im Vergleich zu den Reactionen der starken Alkalien die Rolle schwacher Basen spielen.

Folgende Thatsachen dienen noch zur Unterstützung der im Vorhergehenden ausgesprochenen Ansichten. Wird das Allylen mit in Ammoniak gelöstem unterschwefligsaurem Goldoxydul-Natron zusammengebracht, so wirkt es auf dieses Salz viel langsamer als das Acetylen ein; doch bildet sich nach einigen Tagen ein ähnlicher Niederschlag, wenn auch in weit geringerer Menge. — Endlich läfst sich die Analogie zwischen dem Acetylen und dem Allylen auch gegenüber den Chromoxydulsalzen verfolgen. In der That wird das

Allylen wie das Acetylen durch schwefelsaures Chromoxydul, das in einer Mischung von Ammoniak und Chlorammonium gelöst ist, absorbirt. Die Flüssigkeit verändert bald ihre Farbe; dann bildet sich Chromoxyd, das sich ausscheidet, während sich Propylen entwickelt :

$$2\,Cr_2O_2 + C_6H_4 + H_2O_2 = C_6H_6 + 2\,Cr_2O_3.$$

III. Um mit der Darlegung dieser Reihe von Versuchen zu Ende zu kommen, habe ich noch die Einwirkung der Alkalimetalle auf das Acetylen und das Allylen zu besprechen. Ich war der Ansicht, dafs ähnliche Körper, wie die durch die Reaction eines Kohlenwasserstoffs auf Salzlösungen erhaltenen Verbindungen, auch durch die directe Einwirkung der Alkalimetalle selbst dargestellt werden könnten. Ich habe Folgendes beobachtet.

Man kann die Einwirkung unter zweierlei wesentlich verschiedenen Umständen vor sich gehen lassen : bei gelinder Wärme, oder bei Dunkelrothglühhitze.

1) Bei gelinder Wärme : In eine mit Acetylen gefüllte gekrümmte Glasglocke bringt man ein kleines Stück Natrium, mit Beachtung der von Gay-Lussac und Thénard in ihren Untersuchungen über das Ammoniak angegebenen Vorsichtsmafsregeln, und erwärmt gelinde mittelst einer Weingeistlampe. Das Natrium schmilzt, bläht sich auf und bedeckt sich mit einer weifslichen, an den Rändern geschwärzten Kruste. Zugleich wird das Acetylen rasch absorbirt. Man unterbricht die Operation nach einigen Minuten, bevor noch alles Acetylen verschwunden ist. Der absorbirte Theil ist durch ein, dem Volum nach etwa die Hälfte betragendes Gas ersetzt, welches aus Wasserstoff mit etwas Aethylen und Aethylenwasserstoff besteht.

Der Vorgang, welcher hier hauptsächlich stattfindet, entspricht der Gleichung :

$$C_4H_2 + Na = C_4HNa + H.$$

Aber der bei dieser Reaction ausgeschiedene Wasserstoff vereinigt sich im Entstehungszustande mit einer kleinen Menge des Acetylens zu Aethylen :

$$C_4H_2 + 2\,H = C_4H_4,$$

d. h. : $$3\,C_4H_2 + 2\,Na = 2\,C_4HNa + C_4H_4,$$

und zu Aethylenwasserstoff :

$$C_4H_2 + 2\,H_2 = C_4H_6,$$

d. h. : $$5\,C_4H_2 + 4\,Na = 4\,C_4HNa + C_4H_6.$$

In Folge dieser secundären Reactionen trifft das Verhältnifs von 2 zu 1 zwischen den Volumen des Acetylens und des aus demselben resultirenden Wasserstoffs nicht ganz genau zu.

Wird die bei dieser Reaction gebildete Natriumverbindung des Acetylens mit Wasser behandelt, so entsteht wieder Acetylen.

2) In der Dunkelrothglühhitze wirkt das Natrium auf das Acetylen ein unter Zersetzung desselben und Bildung einer schwarzen kohligen Masse. Das Volum des Gases ändert sich hierbei nicht merklich, und das rückständig bleibende Gas besteht hauptsächlich aus Wasserstoff :

$$C_4H_2 + 2\,Na = C_4Na_2 + H_2.$$

Bei der Behandlung des Productes dieser Reaction mit Wasser entwickelte sich Acetylen, dessen Volum drei Viertel von dem des absorbirten Acetylens betrug. Die Differenz beruht auf zwei Ursachen : auf der Umwandlung eines Theiles des Acetylens zu Aethylen, und auf der vollständigen Zerstörung eines Theils des Gases unter Freiwerden von Kohlenstoff, welcher als solcher nach der Behandlung des Productes mit Wasser gefunden wird.

Diese Thatsachen unterstützen den Parallelismus, welchen ich für die Reactionen des Acetylens und die des Ammoniaks hervorgehoben habe. Denn das Ammoniak verhält sich bei der Behandlung mit Kalium oder Natrium in ganz ähnlicher

Weise, indem es zuerst eine Amidverbindung NH_2Na bildet, die der ersten von dem Acetylen sich ableitenden Verbindung C_4HNa vergleichbar ist, und dann unter vollständiger Substitution eine Stickstoffverbindung NNa_3, die der zweiten von dem Acetylen sich ableitenden Verbindung C_4Na_2 verglichen werden kann.

Man hat hier, glaube ich, das erste Beispiel von einem freien, durch die Alkalimetalle bei niedriger Temperatur angreifbaren Kohlenwasserstoff.

Das Sumpfgas C_2H_4 und das ölbildende Gas C_4H_4 werden bei gelindem Erwärmen mit Natrium nicht bemerklich angegriffen *).

Die Einwirkungen des Kaliums sind weit energischer. Wird dieses Metall in einer Atmosphäre von Acetylen durch gelindes Erhitzen geschmolzen, so entzündet es sich mit Explosion unter Bildung einer vom Acetylen sich ableitenden Verbindung. Diese Verbindung wird auf diese Weise mit Kohle gemengt erhalten. Durch Wasser wird sie mit Heftigkeit unter Wiederbildung von Acetylen zersetzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung des Kaliums

---

*) Das ölbildende Gas läfst einige Anzeichen von Zersetzung wahrnehmen, doch viel weniger deutliche als bei der Einwirkung von Kalium. Jedenfalls mufs man der folgenden Fehlerquelle Rechnung tragen. Das Natrium läfst bei dem Erhitzen, selbst in Wasserstoffgas, fast immer eine Spur einer schwarzen Substanz entstehen und giebt bei nachheriger Behandlung mit Wasser eine nicht mefsbare Spur Acetylen. Das nicht erhitzt gewesene Natrium zeigt Nichts Derartiges, wenn man nicht mit viel gröfseren Mengen operirt. Dieses Verhalten beruht auf der Bildung einer unwägbaren Menge von kohlensaurem Natron auf der Oberfläche des Natriums während der Manipulationen mit diesem Metall bei Zutritt der Luft; dieses kohlensaure Natron wird durch das überschüssige Natrium unter Bildung verschiedener Körper, unter welchen auch Natriumacetylür, zersetzt.

auf Aethylen bei Dunkelrothglühhitze ($C_4H_4 + K_2 = C_4K_2 + 2H_2$). Aber diese Einwirkung hält fast sofort wieder ein und zerstört nur eine kleine Menge Aethylen. Bei gelindem Erhitzen tritt sie nicht ein.

Vom Acetyl sich ableitende Verbindungen findet man auch unter den complicirt zusammengesetzten Producten der Einwirkung der Alkalimetalle auf Kohlenoxyd und kohlensaure Alkalien.

Selbst das Kalium, wie es im Handel vorkommt, enthält Spuren von Acetylen.

Ich habe verschiedene andere Metalle auf das Acetylen einwirken lassen, indem ich sie in einer Atmosphäre dieses Gases zum Dunkelrothglühen erhitzte. Ohne viel in Einzelnheiten einzugehen, will ich nur angeben, dafs das Magnesium jenen Kohlenwasserstoff anzugreifen beginnt, wobei Wasserstoff frei wird und ein Acetylür entsteht, welches durch Wasser unter Wiederbildung von Acetylen zersetzt wird. — Die meisten Metalle (Aluminium, Cadmium, Kupfer, Thallium, Platin u. a.) bildeten keine besondere Verbindung, noch übten sie eine erheblich andere Wirkung aus, als wenn das Acetylen für sich allein erhitzt worden wäre. Das Acetylen erleidet nämlich, wenn unter denselben Bedingungen zum beginnenden Dunkelrothglühen erhitzt, den Anfang einer Zersetzung unter Bildung von Naphtalin und anderen theerartigen Kohlenwasserstoffen; aber fast die ganze Menge des Gases widersteht der Zersetzung. Der Vorgang ist bei Mitwirkung von Metallen fast derselbe, etwa mit Ausnahme, dafs mehrere unter ihnen eine Spur Kohlenstoff auftreten lassen. — Das Eisen übt eine sehr verschiedene Wirkung aus. Es bedingt, dafs das Acetylen bei Dunkelrothglühhitze fast vollständig zersetzt wird; dabei treten einerseits Kohlenstoff und Wasserstoff auf, dessen Volum nahezu halb so grofs als das des zerstörten Acetylens gefunden wurde, und an-

dererseits flüssige brenzliche Kohlenwasserstoffe, welche von denen unter Mitwirkung der anderen Metalle gebildeten verschieden zu sein scheinen. Bei nachheriger Behandlung mit einer Säure entwickelt das Eisen kein Acetylen.

Ich habe, wie diefs nahe lag, dieselben Versuche mit dem Allylen wiederholt. Wird dieser Kohlenwasserstoff gelinde mit Natrium erwärmt, so erleidet er theilweise Umwandlung, unter Bildung von etwas kohliger Substanz und Vergröfserung des Gasvolums. Es resultiren dabei Wasserstoff, Kohlenstoff und Natriumacetylür *):

$$C_6H_4 + 2\,Na = C_4Na_2 + C_2 + 2\,H_2.$$

Behandelt man das feste Product der Reaction mit Wasser, so entwickelt sich Acetylen, das frei von Allylen ist. Diese Thatsachen beweisen, dafs unter den angegebenen Bedingungen das Allylen nicht mit dem Alkalimetall ein den Acetylüren vergleichbares Allylenür bildet. Sondern es wird zersetzt, indem Acetylen wieder entsteht, nämlich der einfachste homologe Kohlenwasserstoff, welcher theoretisch als der Erzeuger des Allylens betrachtet werden kann:

$$C_6H_4 = C_4H_2 + C_2H_2.$$

Die in dem Vorhergehenden dargelegten Thatsachen lassen die Existenz dreier Reihen von metallhaltigen Acetylverbindungen erkennen, welche theilweise durch Substitution erhalten werden:

C_4H_2		C_6H_4
C_4HNa	C_4HAg	C_6H_3Ag,
C_4Na_2		

theilweise durch Substitution und gleichzeitige Addition **):

---

*) Etwas Propylen bildet sich gleichzeitig in Folge einer secundären Reaction:

$$C_6H_4 + H_2 = C_6H_6.$$

**) Man könnte sie auch von den 2 At. Metall enthaltenden Acetylüren durch Addition von Wasser oder Wasserstoffsäure ableiten:

C_4Ag_2, HO; C_4Ag_2, HCl; C_4Cu_4, HO.

* $C_4HAg, AgCl$	$C_6H_3Ag (C_6H_3Ag, Ag) Cl.$
C_4HAg, AgO	
$C_4H\text{Ɛu}, \text{Ɛu}O$	

Die ersteren lassen sich dem Ammoniak vergleichen, und die letzteren dem chlorwasserstoffsauren Ammoniak oder dem Ammoniumoxyd; und diese Beziehung zeigt sich nicht nur zulässig für die Betrachtung der Formeln, sondern auch in der Analogie der metallhaltigen Acetylverbindungen mit den metallhaltigen von dem Ammoniak sich ableitenden Verbindungen.

Die Bildung der neuen Radicale und ihrer Salze entspricht übrigens dem, dafs das Acetylen und das Allylen unvollständige Verbindungen sind. Ebenso wie diese Kohlenwasserstoffe noch Wasserstoff oder Wasserstoffsäuren aufnehmen können:

$$C_4H_2 + H_2 = C_4H_2H_2; \qquad C_4H_2 + HCl = C_4H_2, HCl,$$

ebenso können ihre metallhaltigen Derivate ein Molecul Oxyd oder Chlorür unter Bildung einer neuen Gruppirung aufnehmen:

$$C_4HAg + AgCl = C_4HAg, AgCl.$$

Bei der Betrachtung unter einem anderen Gesichtspunkte kann auch der Umstand auffallen, dafs das Acetylen namentlich auf die Oxydulsalze derjenigen Metalle einwirkt, welche noch höherer Oxydation fähig sind, wie des Kupfers, des Goldes, des Chroms und selbst des Silbers, wie wenn in der neuen Gruppirung die Lücke ausgefüllt wäre, welche man sich in diesen Oxydulsalzen denken kann, und welche auch durch Sauerstoff ausgefüllt werden könnte:

$$\text{Ɛu}O + O = \text{Ɛu}O, O;$$
$$\text{Ɛu}O + (C_4H\text{Ɛu}) = \text{Ɛu}O(C_4H\text{Ɛu}).$$

Eine letzte Bemerkung, welche mir von dem Gesichtspunkte der Moleculartheorieen aus von grofser Wichtigkeit zu sein scheint, ist die folgende: Das Acetylen giebt ein auf-

fallendes experimentales Beispiel ab für den Uebergang aus dem Salz-Typus in den Aether-Typus, in der symmetrischen Reihenfolge seiner Verbindungen. Während nämlich der Wasserstoff-Typus, d. h. das Acetylen C_4H_2, sich mit Wasser und Wasserstoffsäuren vereinigt, um einen Alkohol und Aether zu bilden :

$$C_4H_2 + HCl = C_4H_2(HCl);$$
$$C_4H_2 + 2\,HJ = C_4H_2(2\,HJ);$$
$$C_4H_2 + H_2O_2 = C_4H_2(H_2O_2),$$

vereinigt sich derselbe Typus, durch metallische Substitution modificirt, als C_4HAg mit Oxyden, Chlorüren u. a., um eine Base und wahre salzartige Verbindungen zu bilden :

$$C_4HAg,\ AgO;$$
$$C_4HAg,\ AgCl.$$

Dieser Gesichtspunkt bietet ein interessantes Beispiel für den Uebergang der Functionen der Mineralchemie in die, welche die organische Chemie characterisiren.

Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Platinoxydhydrat;

von *C. Birnbaum*,
Assistent der Chemie am Polytechnicum zu Carlsruhe.

Bei der Untersuchung der Combinationen der schwefligen Säure mit dem Iridium *) machte ich die Beobachtung, dafs das Platin mit dieser Säure eine Verbindung bildet, in der das Metall als Oxyd enthalten sein mufs. Ein solches Salz war bisher nicht bekannt, obgleich wiederholt die Combinationen von Platin und schwefliger Säure studirt wurden.

*) Diese Annalen CXXXVI, 187.

Zuerst liefs Döbereiner *) schweflige Säure auf das nach seiner Methode dargestellte Platinoxyd wirken und giebt an, dadurch die Verbindung $PtO^2 . 2SO^2$ bekommen zu haben. Er beschreibt dieses Salz als eine farblose, nicht krystallisirende gummiartige Masse, die mit schwefligsauren Alkalien weifse krystallinische Doppelverbindungen bilde. Eine Analyse des Salzes machte er nicht, die Reaction desselben auf Goldchlorid führte ihn aber auf die angegebene Zusammensetzung, und er stützte die Annahme, dafs er schwefligsaures Platinoxyd habe, besonders durch die Thatsache, dafs bei der Entstehung dieser Verbindung keine Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure sich bilde.

Ein ebenfalls weifses Doppelsalz von schwefligsaurem Platinoxydul und schwefligsaurem Natron beschrieben Litton und Schnedermann **). Sie lösten violettes Platinoxydul in schwefliger Säure auf und bekamen bei Neutralisation dieser Lösung durch kohlensaures Natron einen weifsen Niederschlag, der bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $2(3NaOSO_2 + PtOSO_2) + 3HO$ zeigte. Dieselbe Verbindung erhielten sie bei Neutralisation einer durch schweflige Säure entfärbten Lösung von Platinchlorid durch kohlensaures Natron. Durch Zersetzung dieser Verbindung mit Salzsäure uud nachheriges Abdampfen bekamen sie ein gelbes Salz von der Formel $NaOSO_2 + PtOSO_2 + HO$. Diese Beobachtungen hat Peyrone ***) bestätigt. Ferner hat Liebig †) aus der durch schweflige Säure entfärbten Lösung von Platinchlorid durch Ammoniak und Alkohol ein weifses Salz

*) Journ. für pract. Chemie XV, 315.

**) Diese Annalen XLII, 316.

***) Daselbst LI, 5.

†) Daselbst XXIII, 28.

niedergeschlagen, das nach der Analyse von Böckmann *) die Zusammensetzung hat: $NH_4OSO_2 . PtOSO_2 + HO$. Endlich hat Claus **) noch durch Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Kaliumplatinchlorid ein weifses Doppelsalz von der Formel $3 KOSO_2 + PtO 2SO_2 + 2^1/_2$ aq. bekommen. — Die Combinationen von schwefliger Säure mit Platinoxydul sind also oft studirt; nur Döbereiner will auch schwefligsaures Platinoxyd gehabt haben. Seine Beobachtungen machen es aber zweifelhaft, ob er wirklich ein Oxydsalz dargestellt hat. Schon die weifse Farbe seiner Salze spricht dafür, dafs er Oxydulverbindungen in Händen gehabt hat; alle dem Platinoxyd entsprechenden Verbindungen sind ja mehr oder weniger rothbraun oder doch gelb gefärbt. Bedenkt man ferner, wie leicht die Platinoxydsalze durch schweflige Säure unter Bildung von Schwefelsäure desoxydirt werden, so geben seine Angaben gewifs Grund zu der Annahme, dafs er von den zwei von ihm studirten Oxydationsstufen des Platins ***) das violette Platinoxydul mit schwefliger Säure behandelte, dafs also seine Salze mit denen von Litton und Schneidermann identisch waren. (Vgl. auch Graham-Otto's Lehrbuch, dritte Auflage, II, 3, S. 943, und Gmelin's Handbuch, fünfte Auflage, III, S. 727). Mir ist es nicht gelungen, farblose Combinationen von Platinoxyd und schwefliger Säure zu bekommen; die unten beschriebenen Doppelsalze dieser Oxydationsstufe des Platins sind braun gefärbt und weichen überhaupt von Döbereiner's Verbindungen ab.

Das angewandte Platinoxydhydrat stellte ich mir dar durch anhaltendes Kochen und vollständiges Eindampfen einer Lösung von Platinchlorid, die mit einem Ueberschufs von

---

*) Berzelius' Jahresbericht XXIII, 221.

**) Journ. f. pract. Chemie XLII, 363.

***) Pogg. Ann. XXVIII, 181.

kohlensaurem Kali oder Natron versetzt war. Der Rückstand wurde dann mit Essigsäure aufgeweicht und schliefslich mit Wasser gewaschen bis zum Aufhören der sauren Reaction. Suspendirt man dieses Oxyd in Wasser und leitet einen Strom von schwefliger Säure hindurch, so löst es sich bald auf mit so tief dunkel rothbrauner Farbe, dafs die Flüssigkeit undurchsichtig ist. Läfst man diese Lösung längere Zeit stehen oder setzt man das Einleiten der schwefligen Säure länger fort, als gerade zum Auflösen des Platinoxyds nothwendig ist, so wird die Farbe allmälig heller und schliefslich resultirt eine hell grünlich-gelbe Flüssigkeit. Die rothbraune Lösung enthält frisch dargestellt keine Spur von Schwefelsäure, in ihr haben wir einfach ein Additionsproduct von schwefliger Säure und Platinoxyd; die farblose Flüssigkeit enthält aber viel Schwefelsäure, bei ihrer Entstehung mufs also eine Desoxydation des Platinoxyds stattgefunden haben.

Betrachten wir zuerst diese fast farblose Flüssigkeit. Dampft man die Lösung ein, so entweicht die überschüssige schweflige Säure, die Lösung färbt sich allmälig dunkeler und zuletzt bleibt eine dunkelbraune, syrupdicke, zerfliefsliche Masse zurück, die aus schwefelsaurem Platinoxydul besteht, wie es Berzelius beschrieben hat. Auf dem oben beschriebenen Wege kommt man aber nicht zu Combinationen von schwefliger Säure mit Platin; leicht gelingt das aber, wenn man das Platinoxydhydrat statt in reinem Wasser in einer Lösung von schwefligsauren Alkalien suspendirt und nun schweflige Säure einleitet. Die entstehende Schwefelsäure geht dann an das Alkalimetall, das Platin aber tritt an die schweflige Säure und bildet mit dem überschüssigen schwefligsauren Alkali Doppelsalze. Zuerst wandte ich dabei eine Lösung von schwefligsaurem Kali an und bekam so eine ganz farblose Flüssigkeit. Die überschüssige schweflige Säure wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt; auch da

blieb die Lösung, selbst wenn ein Ueberschufs von kohlensaurem Kali angewandt wurde, ganz klar. Beim Eindampfen krystallisirte dann ein farbloses Salz in sternförmig gruppirten kleinen Nadeln aus und schliefslich kamen Krystalle von schwefelsaurem Kali.

Das farblose Platinsalz wurde über Schwefelsäure getrocknet und dann analysirt. Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wurde die Verbindung mit Salpeter und Soda zusammen geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und in der vom Platin abfiltrirten Lösung die Schwefelsäure gefällt. Zur Bestimmung des Kaliums wurde das Salz im Wasserstoffstrom geglüht und mit Schwefelsäure nachher die Kaliumverbindung ausgezogen.

0,422 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung verloren durch Erwärmen auf 150 bis 180° 0,020 Grm. = 4,7 pC. HO; gaben 0,1056 = 25,02 pC. Pt und 0,3160 KSO_4 = 30,20 pC. K.

0,4492 Grm. gaben 0,1119 = 24,91 pC. Pt; 0,5350 $BaSO_4$ = 40,9 pC. SO_3.

Danach hat das Salz die Formel :

$$3\,KSO_3 . PtSO_3 + 2\,HO = \left.\begin{matrix} 4\,\overset{''}{S\Theta} \\ K_6\overset{''}{Pt} \end{matrix}\right\}\Theta_8 + 2\,H_2\Theta.$$

	berechnet		gefunden	
Pt	98,7	25,00	24,91	25,02
3 K	117,6	29,85	—	30,20
4 SO_3	160	40,60	40,90	—
2 HO	18	4,55	—	4,7
		100,00.		

So hatte ich hier die Kaliumverbindung bekommen, die dem von Litton und Schnedermann beschriebenen Natriumsalz entspricht. Interessant ist es, dafs diese Kaliumverbindung in Wasser viel löslicher ist, als das Natriumsalz; wir haben in diesem Kaliumsalz ein neues Reagens auf Natrium. Versetzt man die wässerige Lösung der Kaliumverbindung

mit einem neutralen oder schwach alkalischen Natriumsalz, so entsteht ein weifser Niederschlag, indem die entsprechende Natriumplatinverbindung sich abscheidet. So habe ich z. B. einen Natriumgehalt in kohlensaurem Kali, Chlorkalium, schwefelsaurem Kali erkannt; durch diese Salzlösungen, wenn sie frei sind von Natrium, wird das Kaliumsalz nicht gefällt. — Durch eine Analyse überzeugte ich mich, dafs die weifsen Niederschläge identisch sind mit dem Salz von Litton und Schnedermann. Mit kohlensaurem Natron fällte ich das untersuchte Salz aus einer Lösung der Kaliumverbindung. Der Niederschlag zeigte sich unter dem Mikroscop als aus kleinen verfilzten Nadeln bestehend. Er wurde nach gehörigem Waschen mit Wasser über Schwefelsäure getrocknet und dann analysirt, wie vorhin die Kaliumverbindung :

0,535 Grm. verloren bei 100° 0,079 = 12,9 pC., bei 180° noch 0,010 = 3,7 pC. HO; gaben 0,136 = 25,4 pC. Pt und 0,2877 $NaSO_4$ = 17,42 pC. Na.

0,425 Grm. gaben 0,1077 = 25,34 pC. Pt und 0,5099 $BaSO_4$ = 41,2 pC. SO_3.

Danach hat das Salz die Formel :

$$3\,NaSO_3 . PtSO_3 + 7\,HO = \left.\begin{matrix} 4\,\overset{''}{S}\Theta \\ Na_3 . \overset{''}{Pt} \end{matrix}\right\} \Theta_8 + 7\,H_2\Theta .$$

	berechnet		gefunden	
Pt	98,7	25,25	25,34	25,40
3 Na	69	17,64	—	17,42
4 SO_3	160	41,00	41,20	—
7 HO	63	16,11	—	16,60
		100,00.		

Bei 100° getrocknet hat die Verbindung die Zusammensetzung, wie sie Litton und Schnedermann angaben.

Nicht ohne Interesse war es, zu versuchen, ob neben der von Liebig und Böckmann beschriebenen Combination von schwefligsaurem Platinoxydul und schwefligsaurem Ammoniak auch die den eben erwähnten Kalium- und Na-

triumsalzen entsprechende Verbindung existirte. Durch Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak entsteht in der Lösung des Kaliumsalzes kein Niederschlag, beim Eindampfen verflüchtigt sich das Ammoniak und das Kaliumsalz krystallisirt unverändert wieder aus. Ich suspendirte nun Platinoxydhydrat in einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak und leitete schweflige Säure ein, bis wieder eine farblose Flüssigkeit resultirte. Beim Neutralisiren der überschüssigen schwefligen Säure mit Ammoniak blieb die Lösung klar und beim Eindampfen krystallisirte dann ein Ammoniumdoppelsalz in sternförmig gruppirten kleinen Nadeln. Dieses Salz ist in Wasser löslich, wie das Kaliumsalz; die Lösung reagirt neutral. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Alkohol abgeschieden. Einmal ausgeschieden, löst es sich in kaltem Wasser schwer; es kann daher durch Waschen mit kaltem Wasser von anhängender Mutterlauge befreit werden. Vor der Analyse wurde auch diese Verbindung über Schwefelsäure getrocknet:

0,955 Grm. gaben bei 110° 0,077 = 8,0 pC. HO (bei 140° tritt weitere Zersetzung ein) und 0,278 = 29,12 pC. Pt.

1,010 Grm. gaben 0,290 Pt = 28,80 pC. und 1,378 $BaSO_4$ = 46,8 pC. SO_3.

Danach hat das Salz die Formel:

$$3\,NH_4SO_3 . PtSO_3 + 3\,HO = \left.\begin{matrix} 4\,\overset{''}{S}\Theta \\ 6\,(NH_4)\overset{''}{Pt} \end{matrix}\right\}\Theta_8 + 3\,H_2\Theta.$$

	berechnet		gefunden	
Pt	98,7	29,05	28,8	29,12
3 NH_4	54	15,90	—	—
4 SO_3	160	47,12	46,8	—
3 HO	27	7,93	—	8,0
		100,00.		

Dieses Ammoniumsalz giebt mit Natriumverbindungen keine Niederschläge.

Litton und Schnedermann beschrieben, wie oben erwähnt, noch ein gelbes Doppelsalz von schwefligsaurem Platinoxydul mit schwefligsaurem Natron. Auch dieses, so wie das entsprechende Kaliumsalz, habe ich dargestellt und kann die Beobachtungen genannter Chemiker bestätigen. In diesen gelben Salzen kommt auf 1 At. Platin 1 At. Alkalimetall; dasselbe Verhältnifs fand Böckmann in der von Liebig zuerst beschriebenen Ammoniumverbindung; es fragte sich nun, ob dieses zuletzt erwähnte Salz sich auch aus der oben beschriebenen Ammoniumverbindung durch Behandlung mit Salzsäure erhalten liefse. Beim Abdampfen der salzsauren Lösung schied sich nicht, wie beim Natrium- und Kaliumsalz, eine krystallinische Verbindung ab; zuletzt krystallisirte Salmiak aus und die ganze Masse wurde fest. Durch Alkohol wurde aus der salzsauren Lösung eine gelbe ölige Flüssigkeit abgeschieden, die alles Platin und auch schweflige Säure enthielt, aber selbst nach langem Stehen nicht krystallinisch wurde. Versetzte ich aber die salzsaure Lösung mit Ammoniak und dann mit Alkohol, so fiel ein weifses Salz in krystallinischen Flocken nieder, das in Wasser sehr leicht löslich war. Diese Verbindung wurde mit Alkohol gewaschen, bis aller Salmiak ausgezogen war, dann über Schwefelsäure getrocknet und analysirt :

0,333 Grm. gaben bei 100 bis 110° 0,0149 = 4,5 pC. HO und 0,1608 = 48,3 pC. Pt.

0,529 Grm. gaben 0,2549 = 48,2 pC. Pt und 0,5961 $BaSO_4$ = 38,7 pC. SO_3.

Danach hat das Salz die Formel :

$$NH_4SO_3 . PtSO_3 + HO = \left.\begin{matrix} 2\,\overset{''}{S}\Theta \\ 2\,(NH_4)\overset{''}{Pt} \end{matrix}\right\}\Theta_4 + H_2\Theta .$$

	berechnet		gefunden	
Pt	98,7	47,98	48,2	48,3
NH_4	18	8,75	—	—
2 SO_3	80	38,89	38,7	—
HO	9	4,38	—	4,5
		100,00.		

Ich hatte somit hier dieselbe Verbindung wie Liebig bekommen.

Das Verhalten der bisher genannten Salze gegen Reagentien haben Litton und Schnedermann und auch Liebig schon beschrieben. Ich kann noch hinzufügen, dafs die wässerige Lösung der Salze mit Chlorbaryum weifse Niederschläge giebt, in denen alles Platin enthalten ist und die sich leicht in Salzsäure lösen. Durch Kieselfluorwasserstoffsäure kann man die Alkalimetalle von dem schwefligsauren Platinoxydul trennen; das Filtrat von den Kieselfluormetallen hinterläfst beim Eindampfen eine schwach grün gefärbte gummiartige Masse, die wahrscheinlich identisch ist mit dem von Döbereiner beschriebenen Salz. Zu einer quantitativen Analyse rein genug bekam ich die Verbindung nicht; eine relative Bestimmung von Platin und Schwefel zeigte aber, dafs hier in der That auf 1 At. Pt 2 At. schweflige Säure kommen. Sollte die Verbindung nicht vielleicht die Zusammensetzung haben $HSO_3 . PtSO_3$? diese Formel ist nur um 1 At. Wasserstoff von der Formel Döbereiner's $PtO_2, 2 SO_2$ verschieden.

Die braune Lösung, zu der sich das Platinoxyd zuerst in schwefliger Säure löst, ohne Bildung von Schwefelsäure, mufs das Platinoxyd einfach in Verbindung mit schwefliger Säure enthalten. Diese Verbindung ist aber sehr unbeständig. Selbst bei Luftabschlufs oxydirt sich die schweflige Säure, die dunkelbraune Lösung wird heller und schliefslich bekommt man eine Lösung von schwefelsaurem Platinoxydul. Wenn es so nicht gelingt, das schwefligsaure Platinoxyd für sich darzustellen in fester Form, so ist es doch möglich, dasselbe in beständige Doppelsalze überzuführen. Zuerst mufs man sich eine möglichst neutrale Auflösung von Platinoxyd in schwefliger Säure darstellen. Man leitet dazu in das Wasser, in dem das Platinoxydhydrat suspendirt ist, nur so

viel schweflige Säure, bis das braune Pulver anfängt rasch zu verschwinden. Unterbricht man jetzt den Strom von schwefliger Säure, so löst sich der noch übrige Theil des Platinoxyds allmälig auf, und es gelingt leicht, eine Lösung zu bekommen, die nur schwach nach schwefliger Säure riecht. In diesem Zustande ist die Lösung am Beständigsten. Filtrirt man von etwa ungelöstem Platinoxyd ab, setzt die Lösung eines schwefligsauren Alkali's und schliefslich bis zur schwach alkalischen Reaction das entsprechende kohlensaure Salz zu, so bekommt man rothbraune krystallinische Niederschläge, die aus Combinationen von schwefligsaurem Platinoxyd und schwefligsauren Alkalien bestehen.

Das *schwefligsaure Platinoxyd-Kali* bekam ich so als einen dunkelbraunen Niederschlag, an dem unter dem Mikroscop die krystallinische Structur erkannt werden konnte. Ein grofser Theil des Salzes bleibt bei der oben beschriebenen Darstellung jedoch im Wasser gelöst; erst beim langsamen Verdampfen der Lösung scheidet sich derselbe pulverförmig ab. Beim Abdampfen, auch ohne Anwendung von Wärme, entfärbt sich die braune Lösung, aber allmälig; das Platinoxyd wird desoxydirt und schliefslich bekommt man farblose Nadeln des oben beschriebenen Kalium-Platinoxydulsalzes. — Das braune Salz wurde mit kaltem Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und wie die Oxydulverbindungen analysirt.

0,284 Grm. gaben bei 100° getrocknet (bei 120° tritt Zersetzung ein) 0,0114 = 4,0 pC. HO; 0,1193 = 42,0 pC. Pt und 0,105 KSO_4 = 16,6 pC. K.

0,402 Grm. gaben 0,168 Pt = 41,83 pC. und 0,396 $BaSO_4$ = 33,8 pC. SO_3.

Danach hat das Salz die Formel :

$$KSO_3 + PtSO_4 + HO = \left.\begin{matrix} 2\,\overset{''}{S\Theta} \\ K_2(\overset{''}{Pt\Theta}) \end{matrix}\right\}\Theta_4 + H_2\Theta.$$

	berechnet		gefunden	
Pt	98,7	42,02	42,0	41,83
K	39,2	16,69	16,6	—
2 SO_2	80	34,06	—	33,80
O	8	3,40	—	—
HO	9	3,83	4,0	—
		100,00.		

Wendet man bei der Neutralisation der dunkelbraunen Lösung von Platinoxyd in schwefliger Säure schwefligsaures und kohlensaures Natron an, so bekommt man auch einen braunen Niederschlag, der ein *schwefligsaures Platinoxyd-Natron* ist. Diese Verbindung ist aber nicht so leicht rein zu bekommen, als das Kaliumsalz. Auch hier setzt sich allmälig schwefligsaures Platinoxyd in schwefelsaures Platinoxydul um, das giebt aber bei Gegenwart von schwefligsaurem Natron das oben erwähnte sehr schwer lösliche schwefligsaure Platinoxydul-Natron. Der hier zuerst entstehende braune Niederschlag wird daher sehr bald mit einer hellgelben, nachher weifsen Schicht bedeckt. Das braune Salz ist aber krystallinisch körnig und viel schwerer als die weifse Oxydulverbindung; man kann daher die braune Combination durch Schlämmen mit Wasser rein bekommen, besonders da sich der krystallinische Niederschlag nur sehr langsam und in geringer Menge in kaltem Wasser löst. Die Natriumverbindung ist in trockenem Zustande heller als das oben beschriebene Kaliumsalz; vor der Analyse wurde es über Schwefelsäure getrocknet :

0,878 Grm. verloren durch Erwärmen auf 150° 0,054 = 6,15 pC. HO; gaben 0,294 = 33,5 pC. Pt und 0,437 $NaSO_4$ = 16,12 pC. Na.

1,370 Grm. gaben 0,456 Pt = 33,3 pC. und 1,660 $BaSO_4$ = 41,6 pC. SO_2.

0,8185 Grm. gaben 0,2734 = 33,4 pC. Pt und 0,9894 $BaSO_4$ = 41,5 pC. SO_2.

Danach hat das Salz die Formel :

$$2\,NaSO_3 + PtSO_4 + 2\,HO = \left.\begin{matrix} 3\,\overset{''}{S}\Theta \\ Na_4(\overset{''}{Pt}\Theta) \end{matrix}\right\}\Theta_6 + 2\,H_2\Theta.$$

	berechnet		gefunden		
Pt	98,7	33,95	33,5	33,3	33,4
Na_2	46	15,82	16,12	—	—
$3\,SO_3$	120	41,30	—	41,6	41,5
O	8	2,73	—	—	—
2 HO	18	6,20	6,15	—	—
		100,00.			

Diese Natriumverbindung weicht in ihrer Zusammensetzung von dem obigen Kaliumsalz ab; es fragte sich, ob ich es hier vielleicht mit zwei Reihen von Salzen zu thun hätte. Es ist mir aber nicht gelungen, die dem Kaliumsalz entsprechende Natriumverbindung zu bekommen, und ebensowenig erhielt ich eine dem obigen Natronsalz entsprechende Kaliumverbindung. Ich glaubte zuerst, das gelbe Kaliumsalz, dessen ich in einer früheren Arbeit erwähnte *), sei die dem Natronsalz entsprechende Verbindung, die Analyse deutete darauf hin; aber beim Umkrystallisiren aus Wasser zerfiel das gelbe Kaliumsalz in das oben erwähnte braune Kaliumsalz und das weifse schwefligsaure Platinoxydul-Kali. Eine solche Spaltung konnte ich bei dem obigen Natriumsalz nicht bewirken.

Wendet man bei der Neutralisation der braunen Lösung von Platinoxyd in schwefliger Säure die entsprechenden Ammoniumverbindungen an, so scheidet sich kein Salz ab, das Ammoniumsalz ist also leicht löslich. Beim Eindampfen entfärbt sich die Lösung sehr rasch, zuletzt bekommt man Krystalle von schwefligsaurem Platinoxydul-Ammoniak. So habe ich keine Combination von schwefligsaurem Platinoxyd und schwefligsaurem Ammoniak in fester Form erhalten können.

*) Diese Annalen CXXXVI, 187.

Die eben beschriebenen Platinoxydsalze verhalten sich gegen Reagentien ähnlich, wie die Oxydulverbindungen; durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium wird das Platin erst aus saurer Lösung gefällt, Schwefelwasserstoff für sich entfärbt die braune Lösung nur unter Reduction des Platinoxyds zu Platinoxydul. Durch Salzsäure wird aus diesen Salzen alle schweflige Säure ausgetrieben, es bildet sich Platinchlorid. Die entweichende schweflige Säure bewirkt aber noch eine theilweise Desoxydation des Platinoxyds, es entsteht zugleich Platinchlorür. Bei Zersetzung der Kalium-Doppelverbindung bekommt man so gelbe Krystalle von Kaliumplatinchlorid und rothe Nadeln von Kaliumplatinchlorür. Das Kaliumsalz löst sich auch leicht in Kalilauge auf mit brauner Farbe, und selbst durch Kochen scheidet sich aus dieser Lösung kein Platinoxyd ab. Neutralisirt man diese Lösung aber mit Salzsäure, so wird alles Platinoxyd durch die schweflige Säure zu Platinoxydul reducirt, es bildet sich schwefelsaures Kali und nur Kaliumplatinchlorür. — Mit Chlorbaryum geben die Salze einen gelben, in Salzsäure löslichen Niederschlag, der alles Platin enthält.

Vergleicht man diese Verbindungen des Platins mit den schwefligsauren Salzen des Iridiums, so unterscheiden sich die beiden Metalle dadurch von einander, dafs das Platin bei der Behandlung der Oxyde mit schwefliger Säure keine Sesquioxyde und das Iridium keine Oxydulsalze bildet. Die entstehenden Verbindungen sind aber auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen von einander verschieden. Das schwefligsaure Platinoxyd ist leicht löslich, das Iridiumsalz ist so gut wie unlöslich in Wasser; das schwefligsaure Platinoxydulkali und das entsprechende Ammoniumsalz können krystallisirt werden, die Doppelsalze des Iridiumsesquioxyds sind nur in Form von krystallinischen Niederschlägen zu erhalten. Diese

Verhältnisse kann man zu einer Trennung von Platin und Iridium benutzen.

Suspendirt man ein Gemisch von Platinoxyd und Iridiumoxyd in eine Lösung von schwefligsaurem oder einfacher kohlensaurem Kali (die Löslichkeit der Kaliumsalze ist am Meisten verschieden) und leitet dann schweflige Säure ein, bis das Gas nicht mehr absorbirt wird, so ist alles Platin gelöst als schwefligsaures Platinoxydul-Kali und ein geringer Theil des Iridiums befindet sich ebenfalls in Lösung als schwefligsaures Kalium-Iridiumsesquioxyd, das meiste Iridium bleibt aber ungelöst als schwefligsaures Iridiumoxyd. Kocht man nun die Lösung mit dem Niederschlage unter Ersetzung des verdampften Wassers so lange, bis alle freie schweflige Säure ausgetrieben ist, so wird auch das gelöste Iridiumsalz abgeschieden, während das Platin in Lösung bleibt. Sammelt man den Niederschlag auf einem Filter und wascht ihn mit kaltem Wasser aus, trocknet, glüht ihn und löst schliefslich mit Wasser die Alkaliverbindungen, so bleibt metallisches Iridium zurück mit nur wenig bei dem Glühen entstandenem Oxyd. Nur dieses letzte kann man durch Königswasser ausziehen; es löst sich darin mit braunrother Farbe und Salmiak erzeugt in dieser Lösung einen ganz dunkelbraunrothen Niederschlag. In dem Filtrat von den schwefligsauren Iridiumsalzen ist nur Platin gelöst. Dampft man die Flüssigkeit zur Trockne ab, glüht und zieht mit Wasser aus, so bleibt metallisches Platin zurück, das sich in Königswasser leicht löst und mit Salmiak einen rein gelben Niederschlag giebt.

Carlsruhe, Ende März 1866.

Ueber das Ditolyl, eine neue, mit dem Dibenzyl isomerische Verbindung;

von *Rudolph Fittig.*

Vor einiger Zeit *) habe ich die Ansicht ausgesprochen, dafs das einfach-gechlorte Toluol von Cannizzaro und das von Glinzer und mir dargestellte Monobromtoluol keine analog constituirte Verbindungen seien, sondern dafs im Chlortoluol (Chlorbenzyl) ein anderes Wasserstoffatom des Toluols durch Chlor als im Bromtoluol durch Brom ersetzt sei. Die Eigenschaften des Monobromtoluols, namentlich sein niedriger Siedepunkt, machten es sehr wahrscheinlich, dafs bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure oder Bromphosphor auf den Benzylalkohol eine damit nur isomerische höher siedende Verbindung erhalten werden würde. Zu dieser Vermuthung, welche seitdem durch die schönen Versuche von Kekulé **) und von Beilstein und Geitner ***) zu einer feststehenden Thatsache geworden ist, veranlafste mich unter Anderem auch das verschiedene Verhalten der beiden Verbindungen gegen metallisches Natrium und der Umstand, dafs aus dem Bromtoluol sich das von Cannizzaro und Rossi entdeckte Dibenzyl nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge erhalten liefs. Ich habe jetzt diese Zersetzung des Bromtoluols etwas genauer untersucht und dabei einen Kohlenwasserstoff erhalten, der allerdings dieselbe Zusammensetzung, wie das Dibenzyl besitzt, aber gänzlich verschieden davon ist. Ich nenne diesen Kohlenwasserstoff zum Unterschiede vom Dibenzyl *Ditolyl.*

---

*) Diese Annalen CXXXVI, 302.

**) Daselbst CXXXVII, 188.

***) Zeitschr. f. Chem. N. F. II, 17.

Die Darstellung des Ditolyls geschah in ähnlicher Weise, wie die des Diphenyls und Dibenzyls *). Reines, bei 179-180° siedendes Monobromtoluol wurde mit wasserfreiem Aether oder mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoff (dem zwischen 90 und 105° aufgefangenen Gemisch von Benzol und Toluol) verdünnt, etwas mehr als die berechnete Menge Natrium in dünnen Scheiben hinzugesetzt und darauf das Ganze, unter fortwährender Abkühlung von Aufsen, mehrere Tage sich selbst überlassen. Bei Anwendung von wasserfreiem Aether verläuft die Reaction rascher und vollendet sich in der Regel schon nach kurzer Zeit in der Kälte; wird aber ein Kohlenwasserstoff zum Verdünnen benutzt, so mufs man mehrere Tage stehen lassen und meistens tritt dann beim nachherigen Erwärmen im Wasserbade die Reaction nochmals, bisweilen mit ziemlicher Heftigkeit ein.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde das Ganze der Destillation unterworfen, und bei allmälig gesteigerter Temperatur so lange erhitzt, bis Nichts mehr überging. Diese Methode, das flüchtige Zersetzungsproduct von dem Bromnatrium und überschüssigen Natrium zu trennen, ist die bequemste, aber man hat dabei, zumal wenn man mit gröfseren Mengen arbeitet, beträchtlichen Verlust, weil man sehr stark erhitzen mufs, und dann der in dem Kolben schon wieder condensirte Theil beim Zurückfliefsen am Rande des Gefäfses unter theilweiser Verkohlung zersetzt wird. Jedenfalls ist die Ausbeute gröfser, wenn man die Masse mit Aether oder einem möglichst niedrig siedendem Kohlenwasserstoff auszieht und dann durch Destillation zunächst das Lösungsmittel wieder entfernt. Bei weiterem Erhitzen steigt dann das Thermometer rasch auf 270°, und es geht von diesem Grade bis 290° ein Gemenge von Ditolyl mit Dibenzyl

*) S. diese Annalen CXXXII, 201 und CXXXVII, 257.

über. Ich habe versucht, die beiden Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Destillation zu trennen, allein ihre Siedepunkte liegen so nahe, dafs diefs nur schwer vollständig gelingt. Läfst man aber das zwischen 270 und 290° aufgefangene, anfangs flüssige Destillat nur mehrere Tage bei etwa 8 bis 10° stehen, so scheidet sich daraus die gröfste Menge des Dibenzyls in Krystallen ab. Das Ditolyl bleibt flüssig und hält bei dieser Temperatur nur sehr wenig Dibenzyl gelöst. Giefst man von den ausgeschiedenen Krystallen ab und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation, so geht der bei weitem gröfste Theil zwischen 270 und 273° und nur eine sehr geringe Menge von 273 bis 283° über. Läfst man diesen letzteren Theil wieder etwa 2 Tage stehen, so krystallisirt daraus noch etwas Dibenzyl aus, und die davon getrennte Flüssigkeit geht dann ebenfalls wieder fast vollständig bis 273° über. Aus dem gesammelten Dibenzyl läfst sich durch wiederholtes Schmelzen, Erstarrenlassen und Abgiefsen noch der gröfste Theil des den Krystallen anhängenden Ditolyls gewinnen und wie vorhin weiter reinigen. Bei abermaliger Destillation des zwischen 270° und 273° Aufgefangenen erhält man eine bei 271 bis 272° constant siedende Flüssigkeit, aus der sich selbst nach wochenlangem Stehen nicht die geringste Spur von Dibenzyl mehr abscheidet. — Die gleichzeitige Bildung von Dibenzyl neben dem Ditolyl ist höchst auffällig; aber wenn sie auch, so weit meine Erfahrung reicht, stets stattfindet, so ist doch die Menge des auftretenden Dibenzyls nur gering. Bei keinem meiner Versuche erreichte sie den zehnten Theil von der Quantität des gebildeten Ditolyls. — Da der Siedepunkt des Dibenzyls nach der Angabe von Cannizzaro und Rossi und nach meinen eigenen Versuchen bei 284° liegt, so bietet der um 12 bis 13° niedriger und bei mehrmals wiederholter Destillation stets constant

gefundene Siedepunkt des Ditolyls eine hinreichende Bürgschaft für die Reinheit dieser Verbindung.

I. 0,2941 Grm. Substanz gaben 0,9931 CO_2 = 0,27084 C und 0,2074 H_2O = 0,02304 H.

II. 0,2206 Grm. gaben 0,7354 CO_2 = 0,20163 C und 0,1606 H_2O = 0,01784 H.

	Berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_{14}	168	92,30	92,09	91,40
H_{14}	14	7,70	7,83	8,08
	182	100,00.		

Das reine Ditolyl ist eine völlig farblose, wasserklare, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die eigenthümlich, nicht unangenehm, etwas an den Geruch der Pappelknospen erinnernd, riecht. Es ist etwas leichter als Wasser. Bei 10°,5 wurde das spec. Gewicht = 0,9945 gefunden. Es siedet ohne eine Spur von Zersetzung constant bei 272°, verdampft aber schon unter 100° merklich und selbst beim Stehen über Schwefelsäure färbt sich letztere nach einiger Zeit dunkel. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem. Aus der heifsen alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in Oeltropfen wieder ab, und die von diesen abgegossene Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten ebenfalls nur flüssige Tropfen. Ist die Verbindung aber noch nicht vollständig gereinigt, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten der verdünnten alkoholischen Lösung stets einzelne Krystalle von Dibenzyl neben den Oeltropfen. Das Ditolyl scheint in kaltem Alkohol etwas leichter löslich zu sein, als das Dibenzyl.

Alle physikalischen Eigenschaften und namentlich die, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu sein, unterscheiden das Ditolyl scharf vom isomeren Dibenzyl, welches erst über 50° schmilzt.

Die Existenz dieser beiden Verbindungen liefert uns einen neuen Fall von Isomerie, welcher um so interessanter ist, da wir im Stande sind, uns mit grofser Wahrscheinlichkeit von der Ursache der Verschiedenheit Rechenschaft zu geben. Beide Verbindungen sind aus dem Toluol durch indirecte Wegnahme eines Wasserstoffatoms und An- oder oder besser Ineinanderlagerung zweier Atome des für sich nicht isolirbaren Restes entstanden; aber da bei der Bildung des Dibenzyls ein anderes Wasserstoffatom des Toluols als bei der des Ditolyls fortgenommen wird, so müssen nicht allein die in beiden Fällen freiwerdenden Reste Θ_7H_7 von einander verschieden, sondern es mufs auch die Stellung der beiden gleichen Atomcomplexe zu einander in beiden Fällen eine andere sein, weil, ähnlich wie bei dem Eintritt von Methyl, Aethyl u. s. w., das zweite Atom Θ_7H_7 an die Stelle tritt, welche vorher von dem Chlor oder Brom eingenommen war. Wenn man mit Kekulé annimmt, dafs das Chlor im Chlorbenzyl $\Theta_6H_5(\Theta H_2Cl)$ ein Wasserstoffatom des Methyls, das Brom im Bromtoluol $\Theta_6H_4Br(\Theta H_3)$ aber ein Wasserstoffatom des Benzolrestes ersetzt, so könnte man nach der früher üblichen Schreibweise die verschiedene Constitution der beiden Verbindungen durch die Formeln :

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_4(\Theta H_3)\\ \Theta_6H_4(\Theta H_3)\end{matrix}\right\} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5(\Theta H_2)\\ \Theta_6H_5(\Theta H_2)\end{matrix}\right\}$$

Ditolyl Dibenzyl

ausdrücken; allein diese Formeln haben den Nachtheil, dafs sie nicht zugleich die verschiedene Stellung der beiden gleichen Atomcomplexe zu einander veranschaulichen. Sie zeigen aber sofort die Möglichkeit der Existenz einer dritten Verbindung von der Formel :

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5(\Theta H_2)\\ \Theta_6H_4(\Theta H_3)\end{matrix}\right\}$$

Tolyl-Benzyl,

welche sich vielleicht durch Zersetzung eines Gemisches von

gleichen Theilen Bromtoluol und Benzylbromid mit Natrium darstellen läfst. Diese Verbindung kann möglicher Weise wieder in zwei isomeren Formen auftreten, deren Verschiedenheit dadurch veranlafst ist, dafs in der einen der Atomcomplex $C_6H_4(CH_3)$ an die Stelle des Wasserstoffatoms vom Methyl des $C_6H_5(CH_2)$, in der anderen aber der Atomcomplex $C_6H_5(CH_2)$ an die Stelle des Wasserstoffatoms vom Benzolreste des $C_6H_4(CH_3)$ getreten ist. Die folgenden Formeln veranschaulichen die verschiedene Constitution dieser vier isomeren Verbindungen :

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\Br\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\H\end{matrix}\right.$
Benzol	Toluol	Bromtoluol	Chlorbenzyl.

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_6H_4(CH_3)\end{matrix}\right. \quad \text{Ditolyl} \qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2[C_6H_5(CH_2)]\\H\end{matrix}\right. \quad \text{Dibenzyl.}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5(CH_2)\end{matrix}\right. \quad \text{Benzyl-Tolyl (benzylirtes Toluol)} \qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2[C_6H_4(CH_3)]\\H\end{matrix}\right. \quad \text{Tolyl-Benzyl.}$$

Ueber die Derivate des Ditolyls werde ich später ausführlicher berichten. Sie scheinen eben so grofse Verschiedenheiten von denen des Dibenzyls, wie die Kohlenwasserstoffe selbst von einander zu zeigen. So giebt z. B. das Ditolyl beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in der Kälte eine flüssige Nitroverbindung, während das Dibenzyl unter denselben Umständen das erst bei 166° schmelzende Dinitrodibenzyl liefert.

Laboratorium in Göttingen, den 10. April 1866.

Ueber das Methyl- und Aethylxylol;

von *Th. Ernst* und *Rud. Fittig.*

Die Untersuchungen, welche der Eine von uns früher in Gemeinschaft mit Tollens und Glinzer ausführte, haben sehr viel zur Aufklärung der Constitution nicht nur der Benzolkohlenwasserstoffe, sondern der sogenannten aromatischen Verbindungen im Allgemeinen beigetragen. Eine grofse Anzahl von bekannten Isomeriefällen, für die man bislang keine Ursache einsah, wurde durch die Resultate dieser Versuche auf die einfachste Weise erklärt und eine noch gröfsere Anzahl ähnlicher Fälle mit sehr grofser Wahrscheinlichkeit vorausgesagt. Schon in einer unserer ersten Abhandlungen über diesen Gegenstand *) wiesen wir in der Kürze auf die allgemeine Bedeutung der Resultate für die Erklärung der Isomerie anderer Verbindungen der sogenannten aromatischen Säuren hin. Einige Monate später hat Kekulé in seiner Abhandlung „sur la constitution des substances aromatiques" **), gestützt auf unsere Versuche, diese Consequenzen in eben so geistreicher wie eleganter Weise auf die ganze aromatische Gruppe ausgedehnt ***). Die

---

*) Nachr. v. d. Königl. Gesellsch. der Wissenschaften in Göttingen, 30. Nov. 1864.

**) Bull. de la soc. chim., Févr. 1865.

***) Bei dieser Gelegenheit will ich eines Mifsverständnisses von Seiten Kekulé's nicht unerwähnt lassen. In seiner Abhandlung (diese Annalen CXXXVII, 189) zieht Kekulé aus den Worten einer kurzen vorläufigen Mittheilung von mir einen völlig unrichtigen, und, wie ich glaube, auch unberechtigten Rückschlufs auf meinen Ideengang. Dafs dieser mir zugeschriebene Ideengang, wenn auch „Niemand diesen Schlufs unlogisch finden wird", doch niemals der meinige war, beweist deutlich genug das in der Abhandlung in diesen Annalen CXXXVI, 302 und 319 von mir

meisten der bis jetzt bekannten Thatsachen liefsen sich in ungezwungener Weise mit dieser Theorie in Einklang bringen, aber die Grundlage der Theorie selbst ruhte trotzdem auf verhältnifsmäfsig wenigen entscheidenden Versuchen. Aus diesem Grunde hielten wir es für sehr wichtig, unsere Versuche in dieser Richtung fortzusetzen und neue Erfahrungen zu sammeln, um daran die Richtigkeit der theoretischen Ansichten zu prüfen. Namentlich veranlafste uns dazu aber der Umstand, dafs das synthetische Methyl-Toluol *) (Dimethylbenzol) trotz grofser Uebereinstimmung in den meisten Eigenschaften mit dem Xylol des Steinkohlentheers doch, besonders in Betreff der Nitroverbindungen, nicht unerhebliche Differenzen **) von demselben zeigte. Um die Ursache dieser Verschiedenheit mit einiger Wahrscheinlichkeit erklären zu können, mufste zunächst festgestellt werden, ob durch abermalige Einführung eines Atoms Methyl in das Xylol ein mit dem Cumol im Steinkohlentheer ganz identischer Kohlenwasserstoff entstehe, oder ob das durch Synthese darstellbare

---

Gesagte, und ich will nur bemerken, dafs diese Abhandlung, wie das darunter befindliche Datum zeigt, schon fast 2 Monate in den Händen der Redaction dieser Annalen war, als ich auf der Naturforscherversammlung in Hannover die erste Kenntnifs von den Versuchen Kekulé's und zugleich von seinem Mifsverständnifs meiner Worte erhielt. *F.*

*) Diese Annalen CXXXVI, 303.

**) Seit längerer Zeit bin ich damit beschäftigt, durch eine genaue Untersuchung des Xylols aus Steinkohlentheer diese Differenzen zu beseitigen. Es hat sich indefs dabei mit unzweifelhafter Gewifsheit herausgestellt, dafs die früher beschriebenen Nitroverbindungen des Methyl-Toluols in Krystallform, Löslichkeitsverhältnissen und theilweise auch im Schmelzpunkt verschieden von den *Hauptproducten* sind, welche man aus dem reinen Xylol des Steinkohlentheers bei gleicher Behandlung erhält. Ueber diese Versuche, welche noch nicht abgeschlossen sind, soll später berichtet werden. *F.*

Methyl-Xylol in seinen Eigenschaften ähnliche geringe Abweichungen vom Cumol, wie das Methyl-Toluol vom Xylol zeigen würde. Von diesem Gesichtspunkte aus sind die nachfolgenden Versuche angestellt worden.

I. *Methyl-Xylol.*

Wir erhielten diese Verbindung aus Bromxylol und Jodmethyl mit Natrium auf dieselbe Weise, wie früher das Methyl-Benzol und Methyl-Toluol. Das von uns benutzte aus reinem Xylol bereitete Monobromxylol siedete constant bei 203 bis 204°, also etwas niedriger als Wahlforss (212°) *) und Kekulé (207°,5) **) fanden. Es enthielt noch etwas Bromwasserstoffsäure, von der es vorher durch Erwärmen und Hindurchleiten eines trockenen Luftstroms befreit wurde. Die Einwirkung des Natriums auf das mit reinem Aether verdünnte und von aufsen durch Eiswasser gekühlte Gemisch verlief langsam und regelmäfsig, aber trotzdem fand eine geringe Gasentwickelung in Folge einer secundären Zersetzung statt, und in dem schliefslich erhaltenen Producte war eine nicht sehr unbeträchtliche Quantität regenerirten Xylols enthalten, von dem das gebildete Methyl-Xylol nur durch lange fortgesetzte fractionirte Destillation vollständig befreit werden konnte. Wir haben uns vergeblich bemüht, diese Regenerirung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs zu verhindern. Durch sehr sorgfältiges Entwässern der Materialien, Entfernung aller Bromwasserstoffsäure und sehr niedrige Temperatur bei der Einwirkung des Natriums läfst sie sich freilich sehr vermindern, aber nicht ganz vermeiden. Das reine Methyl-Xylol siedete constant zwischen 165 und

*) Diese Annalen CXXXIII, 47.

**) Daselbst CXXXVII, 186.

166° und besafs einen eigenthümlichen, von dem des Benzols und Toluols verschiedenen Geruch. Die Analyse ergab die Formel $C_9H_{12} = C_8H_9(CH_3)$.

I. 0,2202 Grm. gaben 0,7238 CO_2 = 0,1974 C und 0,2078 H_2O = 0,02308 H.

II. 0,2073 Grm. gaben 0,6768 CO_2 = 0,1846 C und 0,1994 H_2O = 0,02215 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_9	108	90,00	89,65	89,05
H_{12}	12	10,00	10,46	10,68
	120	100,00.		

In allen physikalischen Eigenschaften gleicht das Methyl-Xylol vollständig dem Cumol aus Steinkohlentheer. Letzteres ist nach den Untersuchungen von Beilstein und Kögler*) besonders gut dadurch characterisirt, dafs es mit Brom eine schön krystallisirende Monobromverbindung liefert, deren Schmelzpunkt bei 72 bis 73° liegt. Wir haben das Methyl-Xylol auf dieselbe Weise behandelt. Als wir zu dem von Aufsen abgekühlten Kohlenwasserstoff nach und nach die berechnete Menge (1 Mol.) Brom brachten, erstarrte die ganze Masse schon breiförmig, als erst etwa die Hälfte des Broms hinzugefügt war, wurde aber bei weiterem Zusetzen des Broms merkwürdiger Weise wieder vollständig flüssig. Durch Destillation liefs sich das mit Natronlauge geschüttelte und entwässerte Product in unangegriffenen Kohlenwasserstoff, eine krystallinische Monobromverbindung und in eine viel höher und, wie es schien, nicht unzersetzt siedende flüssige Verbindung zerlegen. Diese Thatsachen deuteten darauf hin, dafs das Brom, sobald sich eine Quantität der Monobromverbindung gebildet hat, auf diese weiter substituirend einwirkt und den noch vorhandenen Kohlenwasserstoff unangegriffen

*) Diese Annalen CXXXVII, 317.

läfst. Auch **Beilstein** und **Kögler** erhielten nicht beim Zusammenbringen ihres Cumols mit Brom, sondern erst bei nachheriger Destillation die krystallinische Verbindung. Wir brachten defshalb eine neue Portion unseres Methyl-Xylols nur mit der Hälfte der theoretisch nöthigen Menge Brom (auf 1 Mol. Methyl-Xylol 1/2 Mol. = 1 Atom Br) zusammen. Die dem Anschein nach völlig erstarrte Masse enthielt jetzt neben einer krystallinischen Bromverbindung nur unveränderten Kohlenwasserstoff und war ohne vorherige Destillation, durch blofses Abpressen und Umkrystallisiren des Prefsrückstandes, aus heifsem Alkohol sehr leicht vollständig rein zu erhalten.

0,2460 Grm. der so gewonnenen Substanz gaben 0,2320 Bromsilber = 0,0972 Br.

	Berechnet		Gefunden
C_9H_{11}	119	59,80	—
Br	80	40,20	40,13
	199	100,00.	

Das Monobrommethylxylol krystallisirte aus heifsem Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich war, in glänzenden, völlig farblosen Blättchen, deren Schmelzpunkt genau bei 73° lag. Alle diese Eigenschaften lassen keinen Zweifel, dafs die Verbindung vollständig identisch mit dem Monobromcumol von **Beilstein** und **Kögler** ist.

Sehr characteristisch für das Cumol ist ferner, dafs das Baryumsalz der Cumolschwefelsäure ein Molecul Wasser enthält, welches es erst bei 170 bis 190° verliert. Das Methyl-Xylol verbindet sich mit rauchender Schwefelsäure eben so leicht, wie die übrigen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe. Beim Verdunsten der mit Wasser verdünnten und mit kohlensaurem Baryum neutralisirten Masse schied sich ein in Wasser, namentlich in kaltem, nicht gerade leicht lösliches Baryumsalz ab, welches selbst nach öfterem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser nicht in deutlich ausgebildeten Krystallen

erhalten werden konnte. Auch beim langsamen Verdunsten seiner sehr verdünnten Lösung über Schwefelsäure setzte sich das Salz nur in warzenförmigen Massen ab. Diese Eigenschaften und die folgende Analyse zeigen, dafs es völlig identisch mit dem cumolschwefelsauren Baryum war.

0,3490 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren, längere Zeit auf 150° erhitzt, nur 0,0008 Grm., bei weiterem Erhitzen auf 180° aber 0,0109 Grm. Bei nachherigem Glühen mit etwas Schwefelsäure wurden 0,1477 Grm. $BaSO_4$ erhalten, entsprechend 0,08683 Grm. Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_{11}SO_3)$	398	71,97	—
Ba	137	24,78	24,88
H_2O	18	3,25	3,13
	553	100,00.	

Das Salz enthält demnach ebenso, wie das cumolschwefelsaure Baryum, ein Molecul Wasser, welches noch nicht bei 150°, wohl aber bei 180° langsam entweicht.

Durch diese vollständige Uebereinstimmung bei den beiden am Meisten characteristischen Verbindungen schien uns die Identität des Methyl-Xylols mit dem Cumol aus Steinkohlentheeröl so hinlänglich bewiesen, dafs wir die Darstellung anderer, weniger gut characterisirter Derivate für überflüssig hielten.

Aus der völligen Identität der beiden Kohlenwasserstoffe folgt aber, dafs dasselbe Wasserstoffatom, welches im Bromxylol durch Brom ersetzt wird, im Cumol durch Methyl vertreten ist. Wir haben schon vorhin der geringen Differenz erwähnt, welche das synthetisch dargestellte Methyltoluol (Dimethylbenzol) von dem Xylol zeigt, aber trotz derselben glauben wir, dafs das Xylol ebenfalls als ein zweifachmethylirtes Benzol und demnach das Cumol als Trimethylbenzol ($C_6H_3(CH_3)_3$) betrachtet werden mufs. Die Verschiedenheit des Methyltoluols vom Xylol rührt vielleicht nur von

einer verschiedenen relativen Stellung der beiden Methylatome her, indem nämlich das zweite Methylatom im synthetischen Methyltoluol ein anderes Wasserstoffatom des Benzolrestes ersetzt, als im Xylol. Kekulé hat bereits auf die Möglichkeit derartiger Isomeriefälle aufmerksam gemacht. Bei der Darstellung des Methyltoluols ist das aus dem Jodmethyl freiwerdende Methylatom gezwungen, an die Stelle zu treten, welche vorher im Bromtoluol von dem Brom eingenommen war. Die gänzlich verschiedenen chemischen Affinitäten eines Bromatoms und eines Methylatoms lassen es aber möglich, ja sogar wahrscheinlich erscheinen, dafs das Brom zu dem im Toluol bereits befindlichen Methylatom eine andere relative Lage einnehmen, d. h. ein anderes Wasserstoffatom des Benzolrestes ersetzen wird, als das zweite Methylatom, wenn es so, wie es bei der Bildung des Xylols durch trockene Destillation der Steinkohlen der Fall ist, ohne Vermittelung des Broms eintritt. Dafs in der That das Methylatom im Toluol von grofser Bedeutung für den Eintritt des Broms ist, dafs es diesen erleichtert und also gewissermafsen eine Anziehung auf das Brom ausübt, folgt schon aus der feststehenden Thatsache, dafs sich im Benzol ein Wasserstoffatom nur äufserst schwierig, im Toluol dagegen mit der gröfsten Leichtigkeit durch Brom ersetzen läfst. Auf ganz reines Benzol wirkt das Brom bei gewöhnlicher Temperatur im ersten Augenblick fast gar nicht ein; erst nach wochenlangem Stehen des Gemisches bildet sich eine gewisse Quantität Monobrombenzol, aber trotz grofsen Ueberschusses an Brom bleibt auch nach Monaten noch eine beträchtliche Quantität des Benzols unverändert. Auf das Toluol aber wirkt das Brom sofort unter starker Erwärmung und stürmischer Entwickelung von Bromwasserstoff ein, so dafs sich das Bromtoluol in einer Stunde mit Leichtigkeit pfundweise darstellen läfst. Sehr auffallend zeigt sich dieser

Einflufs des Methylatoms ferner bei der von Beilstein entdeckten Thatsache, dafs die Substitutionsproducte des Toluols bei der Oxydation mit Chromsäure nicht Substitutionsproducte der Benzoësäure, sondern damit nur isomere Verbindungen, Chlordracylsäure, Nitrodracylsäure u. s. w. liefern. Da das Toluol selbst unter denselben Umständen wirkliche Benzoësäure liefert, so läfst sich die Verschiedenheit des chemischen Effectes, ob man zuerst den Wasserstoff durch andere Körper substituirt und dann das CH_3 zu $C\Theta(H\Theta)$ oxydirt, oder ob man genau dasselbe, nur in umgekehrter Reihenfolge, ausführt, wie uns scheint, nicht anders erklären als durch die Annahme, dafs das CH_3 im Toluol dem substituirend eintretenden Cl, $N\Theta_2$ u. s. w. eine andere Stellung anweist, als das daraus durch Oxydation entstehende und jedenfalls mit ganz anderen Affinitäten begabte $C\Theta(H\Theta)$. — Wenn nun aber die obige Annahme richtig ist, wenn wirklich ein Bromatom in eine andere Stellung, als ein zweites Methylatom zu dem im Toluol bereits vorhandenen Methylatom tritt, so ergiebt sich von selbst, dafs auch in dem mittelst des Bromtoluols dargestellten Dimethylbenzol die beiden Methylatome anders zu einander gruppirt sein müssen, wie in dem Xylol. Der Einflufs dieser verschiedenen Stellung der Methylatome ist aber, wie die Erfahrung zeigt, so äufserst gering, dafs er erst dann hervortritt, wenn noch andere Elemente oder Atomcomplexe substituirend eintreten, deren Stellung dann natürlich ebenfalls eine verschiedene werden mufs.

Anders aber ist es bei nochmaligem Eintritt von Brom oder Methyl. Wenn die beiden Methylatome im Xylol symmetrisch gelagert sind, so übt jedes derselben eine gleiche Anziehungs- und Abstofsungskraft aus, und es ist daher wahrscheinlich, dafs sowohl ein eintretendes Bromatom, wie auch ein drittes Methylatom zu den beiden vorhandenen Methylatomen dieselbe Stellung einnehmen werden. Da diese

symmetrische Lagerung beim Methyltoluol aber wie es scheint nicht der Fall ist, so wird durch eine abermalige Einführung von Methyl in dieses wahrscheinlich wieder ein vom Cumol in gewisser Hinsicht etwas verschiedener Kohlenwasserstoff entstehen. Wir haben die Absicht, diese und ähnliche Fragen durch das Experiment einer Entscheidung näher zu bringen, und werden defshalb unseren synthetischen Versuchen eine weitere Grenze stecken, als wir früher beabsichtigten. Unsere nächste Aufgabe wird es jedoch sein, zu versuchen, ob sich in das Cumol nochmals Methyl einführen läfst und so ein Tetramethylbenzol erhalten werden kann. Eine solche Verbindung ist, wie wir bereits früher erwähnten, bis jetzt nicht bekannt, denn die mit dem Namen Cymol bezeichneten Kohlenwasserstoffe gehören anderen Reihen an. Es ist jedenfalls auffallend, dafs in allen Fällen, wo sich das Benzol und seine Homologen bilden, die Methylsubstitution mit dem Trimethylbenzol ihr Ende erreicht. Vielleicht tritt hier ein ähnlicher Fall ein, wie bei der Bildung der Nitrosubstitutionsproducte, der ja auch mit dem Trinitrobenzol, wenn sich diese Verbindung, wie Kekulé glaubt, überall noch darstellen läfst, eine Grenze gesteckt ist.

2. *Aethyl-Xylol.*

Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs geschah mittelst Bromäthyl genau auf dieselbe Weise, wie die des Methyl-Xylols. Auch hier verlief die Reaction langsam und regelmäfsig, aber trotzdem fand auch hier die Rückbildung einer wenn gleich nicht sehr bedeutenden Quantität Xylol statt. Wir haben überhaupt stets bei der Darstellung der Aethylverbindungen eine viel bessere Ausbeute erhalten, als bei der der Methylverbindungen, was vielleicht daher rühren mag, dafs das von uns benutzte Jodmethyl niemals absolut chemisch rein war. Wegen seines beträchtlich höheren Siedepunktes

liefs sich das Aethyl-Xylol leicht durch fractionirte Destillation vom Xylol trennen.

I. 0,1815 Grm. gaben 0,5950 CO_2 = 0,16227 C und 0,1788 H_2O = 0,01986 H.

II. 0,2140 Grm. gaben 0,7054 CO_2 = 0,19237 C und 0,2103 H_2O = 0,02336 H.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	120	89,55	89,40	89,88
H_{14}	14	10,45	10,94	10,91
	134	100,00.		

Das Aethyl-Xylol $C_8H_9(C_2H_5)$ oder Aethyl-Dimethylbenzol $\left(C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{cases}\right)$ ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, die bei 183 bis 184° constant siedet und deren spec. Gewicht bei 20° = 0,8783 gefunden wurde. Es ist verschieden von den bis jetzt bekannten, gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen.

Nitroverbindungen des Aethyl-Xylols. — Das Aethyl-Xylol löst sich in kalt gehaltener rauchender Salpetersäure leicht auf und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann eine gelbe flüssige Nitroverbindung ab, die schwerer als Wasser ist und sich nicht ohne Zersetzung destilliren läfst. Wir haben diese Verbindung nicht analysirt, da sie schwer absolut rein zu erhalten war und ihre Bildungsweise mit ziemlicher Gewifsheit anzeigt, dafs sie im Wesentlichen wenigstens aus der Mononitroverbindung bestand. In der Hoffnung, eine krystallinische Dinitroverbindung zu erhalten, erwärmten wir die Lösung des Kohlenwasserstoffs in rauchender Salpetersäure längere Zeit, aber obwohl diefs stundenlang fortgesetzt wurde, schied sich beim Vermischen einer Probe mit Wasser stets nur ein dickflüssiges gelbes Oel ab, aus dem weder durch längeres Stehen, noch durch Behandeln mit Alkohol etwas Krystallinisches erhalten werden konnte. Diese

und die folgende Beobachtung machen es sehr wahrscheinlich, dafs die Dinitroverbindung noch flüssig ist. Wir behandelten darauf den Kohlenwasserstoff mit einer Mischung von zwei Theilen Schwefelsäure und einem Theil rauchender Salpetersäure und erwärmten so lange sehr gelinde, bis eine herausgenommene Probe beim Vermischen mit Wasser fest wurde. Nach einigen Stunden war dieser Punkt erreicht. Wir gossen nun die ganze Masse in Wasser, wuschen den festen Niederschlag erst mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron, um etwa durch Oxydation gebildete Säuren zu entfernen, und krystallisirten den Rückstand aus heifsem Alkohol wiederholt um, wodurch sich die demselben noch anhaftenden flüssigen Nitroverbindungen leicht entfernen liefsen.

0,2278 Grm. der so gereinigten Substanz gaben 0,3723 $ӨӨ_2$ = 0,10154 Ө und 0,0838 $H_2Ө$ = 0,009311 H.

	Berechnet		Gefunden
$Ө_{10}$	120	44,61	44,58
H_{11}	11	4,09	4,09
N_3	42	15,61	—
$Ө_6$	96	35,69	—
	269	100,00.	

Diese Verbindung war demnach die ganz reine Trinitroverbindung. Das *Trinitroäthylxylol* $Ө_{10}H_{11}(NӨ_2)_3$ ist in heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in völlig farblosen, nadelförmigen, zu Büscheln vereinigten Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 119° liegt.

Einwirkung von Brom auf das Aethyl-Xylol. — Mit Brom vereinigt sich das Aethyl-Xylol schon in der Kälte unter Bromwasserstoffentwickelung zu einer flüssigen Monobromverbindung *). Als wir auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff

---

*) Wir haben diese Verbindung nicht analysirt. Die verhältnifsmäfsig geringe Quantität an reinem Kohlenwasserstoff erlaubte

2 Mol. Brom anwandten, um die Dibromverbindung zu erhalten, verschwand die Farbe des Broms in der Kälte nicht, wohl aber nach mehrstündigem Erwärmen auf 100⁰ in einer zugeschmolzenen Röhre. Es bildete sich eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser in Alkohol aufgelöst wurde. Selbst bei langsamem Verdunsten dieser Lösung schied sich indefs nichts Krystallinisches, sondern nur ein dickflüssiges, öliges, nicht erstarrendes Liquidum ab, welches einer Analyse zufolge im Wesentlichen aus der Dibromverbindung bestand, die jedoch noch etwas von der Monobromverbindung beigemengt enthielt. Als wir dieses ölige Liquidum nochmals mit 2 Mol. Brom zusammenbrachten und wieder in zugeschmolzenen Röhren auf 100^0 bis zur Entfärbung erhitzten, erhielten wir ein bedeutend zäheres und dickflüssigeres, in Alkohol viel schwieriger lösliches Liquidum, welches sich aus der heifsen alkoholischen Lösung in derselben unerquicklichen Form wieder abschied. Nur als wir die sehr verdünnte Lösung langsam über Schwefelsäure verdunsten liefsen, erhielten wir eine kleine Menge einer krystallinischen Verbindung, deren völlige Trennung von dem zugleich mit abgeschiedenen Oele uns indefs nicht gelang.

Aethylxylolschwefelsäure. — In schwach rauchender Schwefelsäure löst sich das Aethyl-Xylol sofort unter Erwärmung auf. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdunstet und der Rückstand durch wiederholtes Lösen in Wasser und Verdunsten gereinigt.

---

uns eine detaillirte Untersuchung aller seiner Derivate nicht. Wir richteten defshalb unser Hauptaugenmerk darauf, solche Verbindungen zu erhalten, die durch ihre physikalischen Eigenschaften und besonders durch ihre Krystallisation geeignet wären, den Kohlenwasserstoff zu characterisiren.

0,1980 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0823 $BaSO_4$ = 0,04839 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2 (C_{10}H_{13}SO_3)$	426	75,67	—
Ba	137	24,33	24,44
	563	100,00.	

Das *äthylxylolschwefelsaure Baryum* ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus nicht. Selbst beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure trocknet die Lösung zu einer amorphen oder wenigstens nicht deutlich krystallinischen Masse ein.

Das *äthylxylolschwefelsaure Kalium* wurde aus dem Baryumsalze durch genaues Ausfällen mit schwefelsaurem Kalium und Verdunsten des Filtrats zur Trockne dargestellt und durch Lösen in Alkohol gereinigt. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung schied es sich in Krusten ab. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

0,2058 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,0703 K_2SO_4 = 0,03151 K.

	Berechnet		Gefunden
$C_{10}H_{13}SO_3$	213	84,53	—
K	39	15,47	15,31
	252	100,00.	

Verhalten des Aethyl-Xylols bei der Oxydation. — Eine Quantität des Kohlenwasserstoffs wurde mit chromsaurem Kalium, Schwefelsäure und Wasser, in demselben Verhältnifs wie bei unseren früheren Versuchen, so lange am aufwärts gerichteten Kühler im Sieden gehalten, bis er vollständig oxydirt war. Darauf wurde die grüne Flüssigkeit mit ziemlich viel Wasser verdünnt und so viel davon abdestillirt, dafs sie ungefähr wieder ihr voriges Volumen hatte. Die übergegangene klare wässerige Flüssigkeit reagirte stark sauer und aus dem Destillationsrückstande schied sich eine weifse

feste Säure ab. Letztere wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, darauf in kohlensaurem Natron gelöst und nach dem Filtriren mit Salzsäure wieder ausgefällt. Sie löst sich in heifsem Alkohol und läfst sich durch Umkrystallisiren daraus leicht vollständig rein in kleinen, büschelförmig an einander gewachsenen, völlig farblosen Krystallen erhalten. Sie zeigt manche Aehnlichkeit mit der Terephtalsäure, ist wie diese in Wasser, selbst in siedendem, so gut wie unlöslich, und sublimirt, im Glasröhrchen erhitzt, unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Wir haben diese Säure bis jetzt nicht weiter untersucht, da die kleine Quantität, welche wir davon erhielten, doch nicht hinreichte, um das Verhalten derselben in jeder Hinsicht festzustellen. Der Analogie mit dem Aethyl-Benzol und dem Aethyl-Toluol zufolge wird diese Säure die zweibasische, der Terephtalsäure homologe Säure $Є_9H_8Θ_4$ sein, und da diese auch bei der Oxydation des Cumols entstehen wird, hielten wir es für besser, die kleine Quantität unserer Säure zu reserviren, um sie später, sobald die Säure aus dem Cumol dargestellt und genauer bekannt ist, mit dieser vergleichen zu können, als sie jetzt unnöthigen Analysen zu opfern. Dafs wir eine einzige Säure und kein Gemenge mehrerer unter Händen hatten, scheint aus der vollkommen homogenen Form der aus Alkohol erhaltenen Krystallbüschel zu folgen.

Um die Natur der flüchtigen, mit den Wasserdämpfen übergegangenen Säure festzustellen, neutralisirten wir das Destillat mit kohlensaurem Baryum und verdunsteten zur Trockne. Es blieb ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz, aus dessen concentrirter Lösung auf Zusatz von Salzsäure Nichts abgeschieden wurde, wodurch die Abwesenheit einer aromatischen Säure bewiesen war. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure trat der characteristische Geruch der Essigsäure auf und die wässerige Lösung gab in der That auch

alle anderen Reactionen der essigsauren Salze. Um jeden Zweifel zu beseitigen, haben wir aus dem Baryumsalze das Natriumsalz dargestellt. Dieses war in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirte aus Alkohol in denselben feinen Nadeln, wie das essigsaure Natrium.

0,1698 Grm. dieses Salzes lieferten 0,1466 $Na_2S\Theta_4$ = 0,04749 Na.

	Berechnet		Gefunden
$\Theta_2H_3\Theta_2$	59	71,95	—
Na	23	28,05	27,97
	82	100,00.	

Wenn die gleichzeitig entstehende feste Säure wirklich, wie oben angenommen, $\Theta_9H_8\Theta_4$ ist, und demnach, eben so wie bei der Oxydation des Aethylbenzols und Aethyltoluols, sich nur das eine im Aethyl loser gebundene Methylatom abspaltet, so ist es sehr auffallend, dafs dieses zu Essigsäure oxydirt wird. Leider haben wir bei unseren früheren derartigen Versuchen nur auf die entstehende feste Säure Rücksicht genommen und nicht weiter untersucht, was aus dem sich abspaltenden Kohlenstoff wird. Eine Anzahl neuerer Versuche indefs, die wir nächstens mittheilen werden, machen es sehr wahrscheinlich, dafs in allen Fällen, wo sich bei der Oxydation mit Chromsäure Kohlenstoff abspaltet, dieser zum gröfsten Theil Essigsäure bildet und nur zum kleineren als Kohlensäure entweicht. Die Anzahl der sich abspaltenden Kohlenstoffatome scheint dabei ganz unwesentlich zu sein.

Laboratorium zu Göttingen, den 1. April 1866.

Ueber einige neue Abkömmlinge der Valeriansäure;

von *John Clark* und *Rudolph Fittig.*

1. *Bromvaleriansäure.*

Diese Säure wurde zuerst von Borodine *) durch Einwirkung von Brom auf valeriansaures Silber dargestellt, und als eine farblose schwere ölige, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeit beschrieben, die sich bei der Destillation unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure, Bildung von Valeriansäure und anderen Producten und Abscheidung von Kohle zersetzt. Gorup-Besanez und Klinksieck **) versuchten später, die Bromvaleriansäure durch Einwirkung von Brom auf Valeriansäure darzustellen, konnten aber weder die Säure noch ihren Aether in reinem Zustande erhalten, da auch letzterer sich bei der Destillation zersetzte. Cahours ***) dagegen giebt an, dafs er bei der Einwirkung von Brom auf Valeriansäure bei 140 bis 150° eine flüssige Säure erhalten habe, welche ohne merkliche Zersetzung zwischen 226 und 230° siedete und sich leicht unter Bildung einer Verbindung ätherificirte, deren Siedepunkt bei 190 bis 194° siedet. Diese Angaben von Cahours sind, wenigstens in Betreff der freien Bromvaleriansäure, völlig unrichtig. Wir erhitzten, um diese Säure zu erhalten, reine, von Wasser befreite Valeriansäure mit wasserfreiem Brom in zugeschmolzenen Röhren so lange auf 120 bis 130°, bis die Farbe des Broms verschwunden war, entfernten dann aus der schwach

*) Diese Annalen CXIX, 121.

**) Daselbst CXVIII, 251.

***) Diese Annalen Supplementbd. II, 78.

gelblichen, öligen Masse die Bromwasserstoffsäure durch einen trockenen Luft- oder Kohlensäurestrom und unterwarfen sie der Destillation. Schon unter 200° entwichen Ströme von Bromwasserstoff, und als das Thermometer 215° erreichte, befand sich in der Retorte nur noch eine kohlige Masse. Das Destillat enthielt sehr viel Valeriansäure und zeigte bei abermaliger Destillation dieselben Erscheinungen, jedoch erreichte diefsmal das Thermometer noch nicht einmal die Höhe von 200°. Wir haben, irregeleitet durch die Angaben von Cahours, den Versuch mit einer frisch bereiteten Menge von Bromvaleriansäure wiederholt, aber genau dasselbe ungünstige Resultat erhalten. Die Bromvaleriansäure läfst sich, wie auch Borodine fand, unter gewöhnlichem Luftdruck nicht ohne vollständige Zersetzung destilliren. Auch in Betreff der übrigen Eigenschaften fanden wir die Angaben Borodine's vollständig bestätigt. Die zu den folgenden Versuchen angewandte Bromvaleriansäure wurde theils nur mittelst eines trockenen Luftstroms von Bromwasserstoffsäure befreit, theils durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser gereinigt. Vollständig rein wurde sie auf diese Weise nicht erhalten, namentlich blieb ihr stets eine kleine Menge Valeriansäure und defshalb wahrscheinlich auch etwas Dibromvaleriansäure beigemengt. Diese Verunreinigungen übten bei der Darstellung der folgenden Verbindungen keinen nachtheiligen Einflufs aus.

2. *Amidovaleriansäure.*

Bei der Untersuchung „über die gemischten Bestandtheile einiger Drüsensäfte" *) erhielt v. Gorup-Besanez aus der Bauchspeicheldrüse und vielleicht auch aus der Milz des Ochsen neben Leucin einen anderen, in Alkohol schwerer

*) Diese Annalen XCVIII, 1.

löslichen Körper, der in sternförmig gruppirten, durchsichtigen, wohlausgebildeten Prismen krystallisirte, beim Erhitzen schmolz und darauf unter partieller Zersetzung in dicht verfilzten gelblichen Nadeln und Flocken sublimirte. Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel $C_5H_{11}NO_2$, wefshalb v. Gorup-Besanez sie für das dem Leucin homologe, bis dahin noch unbekannte Glied der Glycocollreihe hielt. Die geringe Menge von Substanz und die schwierige Trennung derselben vom Leucin machten v. Gorup-Besanez ein gründlicheres Studium der Verbindung unmöglich, jedoch fand er bereits, dafs sie sich mit Säuren zu nicht verwitternden, an der Luft zerfliefslichen Salzen vereinige, von denen das salzsaure Salz in Nadeln, das salpetersaure in breiten Blättern und Prismen krystallisirte. — Wenn diese Substanz wirklich das dem Leucin homologe Glied der Reihe ist, so mufs sie sich, der Analogie nach, auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromvaleriansäure bilden, und so leicht in einer gröfseren, zu einer genaueren Untersuchung hinreichenden Menge darstellen lassen. Dieser Versuch scheint auch bereits von Cahours ausgeführt worden zu sein; wenigstens sagt er in seiner Abhandlung „über die durch trockene Destillation der Citronensäure entstehenden Säuren" *) : „Die Monobromvaleriansäure giebt bei Behandlung mit einer Lösung von Ammoniakgas in wässerfreiem Alkohol Bromammonium und Valeraminsäure, eine mit dem Glycocoll und dem Alanin homologe Substanz, welche mit den Säuren und mit den Metalloxyden gut bestimmte und krystallisirbare Verbindungen bildet." Da Cahours aber weder die Eigenschaften der Valeraminsäure, noch diejenigen irgend eines ihrer Salze beschreibt, so ist ein Vergleich der Valeraminsäure mit der Substanz von

---

*) Diese Annalen Supplementbd. II, 83.

Gorup-Besanz nicht möglich, und bei der völligen Unrichtigkeit der Angaben von Cahours über die Bromvaleriansäure scheint es fast, als ob auch die angeführten Worte mehr das Resultat eines Schlusses nach Analogieen, als das Ergebnifs bestimmter Versuche sind.

Darstellung und Eigenschaften der Amidovaleriansäure. — Bromvaleriansäure wurde mit überschüssigem, ganz concentrirtem, wässerigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden auf 100° erhitzt, darauf das überschüssige Ammoniak durch Erwärmen verjagt und die rückständige Flüssigkeit auf dem Wasserbade so lange mit Bleioxydhydrat digerirt, als noch Ammoniak entwich. Darauf wurde vom Bromblei abfiltrirt, das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat im Wasserbade zur Syrupconsistenz verdunstet. Beim Erkalten erstarrte der Rückstand zu einer hellbraunen krystallinischen Masse von unreiner Amidovaleriansäure. Diese wurde auf einem Filtrum so lange mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aether gewaschen, bis sie vollständig farblos war und darauf aus Alkohol umkrystallisirt.

0,28625 Grm. gaben 0,5335 $ЄΘ_2$ = 0,1455 Є und 0,25175 $H_2Θ$ = 0,027972 H.

0,23925 Grm. gaben mit Natronkalk verbrannt 0,02975 N.

	Berechnet		Gefunden
$Є_5$	60	51,28	50,83
H_{11}	11	9,40	9,77
N	14	11,97	12,43
$Θ_2$	32	27,35	—
	117	100,00.	

Die Amidovaleriansäure $Є_5H_{11}NΘ_2$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, die so lange sie in der Flüssigkeit sind durchsichtig und wasserklar erscheinen, getrocknet aber weifs und fast undurchsichtig sind, und dann im Aussehen die gröfste Aehnlichkeit mit dem Leucin zeigen.

Unter dem Mikroscop erscheinen die Krystalle als sehr flache monoklinische Prismen. Aus der wässerigen Lösung erhält man bei freiwilligem Verdunsten gröfsere, aber nicht sehr scharf ausgebildete Krystalle. Die Amidovaleriansäure ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol und in Aether, schwer löslich in siedendem Alkohol. Ihre wässerige Lösung reagirt nicht auf Lackmuspapier. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich, ohne vorher zu schmelzen, und sublimirt in schneeflockenähnlichen Massen, bei vorsichtigem Erhitzen, wie es scheint, ganz ohne Zersetzung; bei rascherem setzen sich oberhalb des festen Sublimats stark alkalisch reagirende Tröpfchen ab, die unzweifelhaft Butylamin sind. Kalte Natronlauge läfst die Verbindung unverändert und entwickelt kein Ammoniak.

Verbindungen der Amidovaleriansäure.

A. Mit Säuren:

1. *Salzsaure Amidovaleriansäure*, $Є_5H_{11}NΘ_2$, HCl. — Verdünnte Salzsäure löst die Amidovaleriansäure sehr leicht. Die Lösung hinterläfst beim Verdunsten im Wasserbade eine weifse Masse, die durch Waschen mit Aether von der anhängenden überschüssigen Salzsäure befreit werden kann. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt die Verbindung beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure in grofsen durchsichtigen Tafeln, die an der Luft sich nicht verändern. In Wasser und Alkohol ist sie sehr leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich. Platinchlorid bewirkt in der concentrirten wässerigen oder alkoholischen Lösung keine Fällung.

0,20275 Grm. gaben 0,2875 $ЄΘ_2$ = 0,07841 Є und 0,1474 $H_2Θ$ = 0,016377 H.

0,20725 Grm. gaben 0,1945 AgCl = 0,048116 Cl.

	Berechnet		Gefunden
C_5	60	39,09	38,67
H_{12}	12	7,81	8,08
N	14	9,12	—
O_2	32	20,85	—
Cl	35,5	23,13	23,21
	153,5	100,00.	

2. *Salpetersaure Amidovaleriansäure*, $C_5H_{11}NO_2$, HNO_3. — Eine mit sehr verdünnter Salpetersäure versetzte Lösung von Amidovaleriansäure wurde im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit Aether gewaschen, wieder in etwas Wasser gelöst und diese Lösung zur freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure gestellt. Es schied sich das Salz daraus als strahlig krystallinische Masse ab. Das Salz zerfliefst an der Luft nicht, sondern krystallisirt im Gegentheil aus der wässerigen Lösung beim Stehen an der Luft allmälig aus; es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich dann mit grofser Heftigkeit unter Entwickelung von rothen Dämpfen und Abscheidung von Kohle. Bei der Elementaranalyse machte die plötzliche Verpuffung die genaue Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff unmöglich.

B. Mit Metallen :

Amidovaleriansaures Kupfer, $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2$. — Versetzt man eine Lösung von Amidovaleriansäure mit neutralem essigsaurem Kupfer, so färbt sie sich sofort tiefblau und nach einiger Zeit scheidet sich das Kupfersalz in Krystallen ab. Erwärmen beschleunigt die Bildung der Krystalle. Das Salz krystallisirt in durchsichtigen Schuppen, ist schwer löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem und unlöslich in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung wird das Kupfer durch Kali vollständig gefällt.

0,176 Grm. gaben 0,2595 $ӨӨ_2$ = 0,07077 Ө und 0,0995 $H_2Ө$ = 0,01106 H.

0,1355 Grm. gaben 0,03625 ӨuӨ = 0,028945 Өu.

	Berechnet		Gefunden
$Ө_{10}$	120	40,62	40,21
H_{20}	20	6,77	6,29
Өu	63,4	21,46	21,36
N_2	28	9,47	—
$Ө_4$	64	21,68	—
	295,4	100,00.	

Amidovaleriansaures Silber, Ag, $Ө_5H_{10}NӨ_2$. — Die wässerige Lösung der Amidovaleriansäure löst frisch gefälltes Silberoxyd selbst beim Erwärmen nur spurenweise. Versetzt man aber die heifse Lösung mit salpetersaurem Silber und einigen Tropfen Ammoniak, so scheiden sich beim Erkalten kugelige Krystallaggregate ab, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem schwer löslich sind und am Lichte sich allmälig grau färben.

0,17475 Grm. gaben 0,0835 Ag.

	Berechnet		Gefunden
$Ө_5H_{10}NӨ_2$	116	51,79	—
Ag	108	48,21	47,78
	224	100,00.	

Vergleichen wir nun die Eigenschaften der Amidovaleriansäure und ihrer Salze mit denen der Verbindung von Gorup-Besanez, so zeigt sich allerdings eine sehr grofse Aehnlichkeit, aber keine vollständige Uebereinstimmung. Beide Verbindungen sind ausgezeichnet durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol, aber während die Amidovaleriansäure sich beim vorsichtigen Erhitzen *ohne zu schmelzen* vollständig unzersetzt verflüchtigt, schmilzt die Verbindung von Gorup-Besanez zuerst und sublimirt dann, jedoch nicht ohne theilweise Zersetzung. Ferner giebt Gorup-Besanez es als characteristisch an, dafs die Verbindungen der von ihm da-

gestellten Substanz mit Salzsäure und Salpetersäure an der Luft zerfliefsen; die entsprechenden Salze der Amidovaleriansäure sind luftbeständig, wenn gleich sehr leicht löslich in Wasser. Trotz diesen Differenzen sind wir aber doch geneigt, die beiden Verbindungen für identisch zu halten, indem wir glauben, dafs die Ursache der geringen Verschiedenheit nur in einer geringen Verunreinigung der Substanz von Gorup-Besanez zu suchen ist. Es ist bekannt, von welchem Einflufs selbst verhältnifsmäfsig geringe fremde Beimengungen auf die Eigenschaften einer Verbindung sein können. Bedenkt man nun, dafs Gorup-Besanez gezwungen war, seine Versuche mit sehr geringen Quantitäten von Substanz auszuführen, und dafs die vollständige Trennung dieser vom Leucin und anderen in der Bauchspeicheldrüse vorkommenden Körpern mit sehr grofsen Schwierigkeiten verknüpft war, so haben die oben angeführten geringen Abweichungen in den Eigenschaften seiner Substanz von denen der reinen Amidovaleriansäure nichts Auffallendes, und es würde, wie uns scheint, mindestens unvorsichtig sein, wenn man daraus sofort den Schlufs ziehen wollte, dafs die beiden Substanzen nur isomerisch, aber nicht identisch seien.

3. *Oxyvaleriansäure (Valerolactinsäure).*

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Jodoform erhielt Butlerow *) eine Säure von der Formel $\text{Є}_5H_{10}\text{Θ}_3$, welche er anfänglich für das noch unbekannte Glied der Milchsäurereihe hielt und defshalb Valerolactinsäure nannte; bei näherer Untersuchung **) zeigte sich indefs, dafs diese Säure nicht wirklich homolog der Milchsäure, sondern identisch mit der Aethylmilchsäure von Wurtz war.

---

*) Diese Annalen CXIV, 204.

**) Daselbst CXVIII, 325.

Wir haben das noch fehlende Glied dieser Reihe auf dieselbe Weise mittelst der Bromvaleriansäure dargestellt, wie Perkin und Duppa die Glycolsäure aus der Bromessigsäure erhielten. Bromvaleriansäure wurde mit Wasser übergossen, etwas mehr als die zur Wegnahme des Broms erforderliche Menge frisch gefällten und gut ausgewaschenen Silberoxyds hinzugesetzt und das Ganze zum Sieden erhitzt. Die Zersetzung erfolgte rasch und war nach kurzer Zeit beendigt. Das Filtrat vom Bromsilber wurde nach der Entfernung des gelösten Silbers mittelst Schwefelwasserstoffs auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdunstet, um die Valeriansäure, welche der angewandten Bromvaleriansäure beigemengt war, mit den Wasserdämpfen zu verjagen. Ganz gelingt diefs indefs nur, wenn man die Flüssigkeit vollständig eindampft, den Rückstand wieder in Wasser löst und von Neuem verdunstet. Bei dieser Operation verliert man indefs eine sehr grofse Quantität der neuen Säure, die sich auch schon unter 100° merklich verflüchtigt. Es ist defshalb besser, die Flüssigkeit nur ziemlich weit zu concentriren und die kleine Menge der zurückbleibenden Valeriansäure durch Neutralisiren des Rückstandes mit einer Base und Umkrystallisiren des gebildeten Salzes zu entfernen. Die Darstellung des Zinksalzes eignet sich nicht zu diesem Zwecke, weil das oxyvaleriansaure Zink eben so wie das valeriansaure in Wasser schwer löslich und in heifsem nicht viel leichter löslich als in kaltem ist. Das oxyvaleriansaure Calcium dagegen ist in Wasser viel weniger löslich als das valeriansaure und in Alkohol unlöslich. Neutralisirt man defshalb die ziemlich weit abgedampfte Flüssigkeit mit reinem kohlensaurem Kalk und wascht das beim Erkalten herauskrystallisirende Salz wiederholt mit heifsem Alkohol, so erhält man in der Regel schon nach einmaligem Umkrystallisiren dieses Salz in völlig reinem Zustande. Daraus läfst sich leicht das

Zinksalz und aus diesem die freie Säure erhalten. Zur Darstellung derselben zersetzten wir das in Wasser gelöste oder suspendirte Zinksalz mit Schwefelwasserstoff, verdunsteten das Filtrat zuerst auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen und überliefsen es dann der freiwilligen Verdunstung neben Schwefelsäure. Die reine Oxyvaleriansäure krystallisirt aus ihrer zum Syrup verdunsteten Lösung in grofsen rectangulären Tafeln, die völlig farblos und durchsichtig sind und an gewöhnlicher Luft nicht zerfliefsen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, schmilzt bei 80° und erstarrt beim Erkalten erst nach einiger Zeit wieder. Schon bei 100° verflüchtigt sie sich im Luftbade langsam, aber vollständig und wie es scheint ohne Zersetzung. Die Analyse ergab die Formel $G_5H_{10}\Theta_3$.

0,2565 Grm. gaben 0,477 $G\Theta_2$ = 0,1301 G und 0,19625 $H_2\Theta$ = 0,021805 H.

	Berechnet		Gefunden
G_5	60	50,85	50,72
H_{10}	10	8,47	8,49
Θ_3	48	40,68	—
	118	100,00.	

Oxyvaleriansaures Calcium, $Ga(G_5H_9\Theta_3)_2 + 1^1/_2 H_2\Theta$. — Dieses Salz, dessen Darstellung bereits oben beschrieben ist, scheidet sich beim Erkalten seiner heifsen wässerigen Lösung in Krusten ab, die auch unter dem Mikroscop keine regelmäfsigen Krystallformen zeigen. Selbst beim freiwilligen Verdunsten der verdünnten Lösung neben Schwefelsäure erhält man keine ausgebildeten Krystalle, sondern aus Warzen bestehende Krusten. Es ist in heifsem Wasser leichter löslich, als in kaltem; in Alkohol, selbst in siedendem, ist es unlöslich.

0,205 Grm. des durch sechstägiges Stehen neben Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0180 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$Ca(C_5H_9O_3)_2$	274	91,03	—
$1^1/_2 H_2O$	27	8,97	8,63
	301	100,00.	

Es scheint jedoch, als ob das Salz ursprünglich mehr Krystallwasser, wahrscheinlich $2 H_2O$ enthält, von dem es aber $^1/_2 H_2O$ über Schwefelsäure rasch verliert. Proben, welche nur 1 bis 3 Tage neben Schwefelsäure gestanden hatten, verloren bis 10 pC. Wasser. Die Formel $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 2 H_2O$ verlangt 11,61 pC.

0,191 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,09625 $CaSO_4$ = 0,02831 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2 C_5H_9O_3$	234	85,40	—
Ca	40	14,60	14,82
	274	100,00.	

Oxyvaleriansaures Zink, $Zn(C_5H_9O_3)_2$. — Wird die concentrirte Lösung des Calciumsalzes mit einer eben solchen Lösung von neutralem Chlorzink versetzt, so scheidet sich in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch das Zinksalz in ziemlich voluminösen Krystallmassen ab. Durch Waschen mit Alkohol oder kaltem Wasser, Auflösen in Wasser und Abdampfen der Lösung läfst es sich leicht rein, aber nicht in einzelnen gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Aus der heifs gesättigten Lösung des Salzes scheidet sich beim Erkalten nur sehr wenig ab. Es ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

0,204 Grm. gaben 0,05625 ZnO = 0,04514 Zn.

0,24525 Grm. gaben 0,3575 CO_2 = 0,09745 C und 0,138 H_2O = 0,01538 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	40,13	39,73
H_{18}	18	6,02	6,25
Zn	65	21,74	22,12
O_6	96	32,11	—
	299.		

Oxyvaleriansaures Natrium, Na, $C_5H_9O_3$. — Die concentrirte Lösung des Calciumsalzes wurde mit kohlensaurem Natrium genau ausgefällt, das Filtrat zur Trockne verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol und krystallisirt aus beiden Lösungen in warzigen Krusten.

0,235 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1175 Na_2SO_4 = 0,03806 Na.

	Berechnet		Gefunden
$C_5H_9O_3$	117	83,57	—
Na	23	16,43	16,20
	140	100,00.	

Oxyvaleriansaures Silber, Ag, $C_5H_9O_3$. — Die concentrirte Lösung des Natriumsalzes giebt mit neutralem salpetersaurem Silber sofort einen voluminösen Niederschlag, der sich in heifsem Wasser unter geringer Zersetzung löst und beim Erkalten in farblosen federförmigen Krystallen anschiefst. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem und färbt sich am Licht rasch dunkel.

0,2065 Grm. gaben 0,2025 CO_2 = 0,05523 C und 0,076 H_2O = 0,008444 H.

0,259 Grm. gaben 0,12475 Ag.

	Berechnet		Gefunden
C_5	60	26,67	26,74
H_9	9	4,00	4,09
Ag	108	48,00	48,17
O_3	48	21,33	—
	225	100,00.	

Oxyvaleriansaures Kupfer, $Cu(C_5H_9O_3)_2 + H_2O$. — Fügt man zu der concentrirten Lösung des Calciumsalzes eine Lösung von neutralem essigsaurem Kupfer, so scheidet sich in der Kälte allmälig, beim Kochen rascher, das Kupfersalz in gut ausgebildeten kleinen hellgrünen, völlig durchsichtigen Prismen aus, die bisweilen so verkürzt sind, dafs sie tafelförmig erscheinen. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig und, wenn es einmal auskrystallisirt ist, auch in heifsem Wasser

nur schwierig und langsam löslich. Ueber Schwefelsäure und bei 100° ändert es seine Farbe nicht und verliert kein Wasser, bei 170° aber färbt es sich unter Verlust des Krystallwassers dunkler.

I. 0,1595 Grm. verloren bei 100° nicht am Gewicht und gaben 0,040 CuO = 0,03194 Cu.

II. 0,2645 Grm. des längere Zeit auf 100° erhitzten Salzes verloren bei 170° 0,0135 und lieferten 0,066 CuO = 0,05269 Cu.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$2(C_5H_9O_2)$	234	74,19	—	—
Cu	63,4	20,10	20,03	19,92
H_2O	18	5,71	—	5,10
	315,4.			

Laboratorium in Göttingen, den 11. April 1866.

Studien über den Procefs der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin;

von *Emil Erlenmeyer* in Heidelberg.

Es sind jetzt etwa fünf Jahre *), dafs ich zuerst die Meinung aussprach, man könne die s. g. mehratomigen Alkohole als hydroxylirte einatomige Alkohole betrachten, wie schon andere Chemiker, besonders Kolbe, die mehratomigen Säuren als hydroxylirte einatomige Säuren aufgefafst hatten.

Nachdem nun Lautemann **) gezeigt hatte, dafs man die Milchsäure, d. i. Hydroxylpropionsäure, durch Jodwasserstoff in Propionsäure überzuführen im Stande ist, hielt ich

*) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 202.

**) Diese Annalen CXIII, 217.

es für möglich, das Glycerin durch Jodwasserstoff in Propylenglycol und Propylalkohol umzuwandeln. Ich drückte *) die Beziehung, in welcher ich mir das Glycerin zu Propylenglycol und Propylalkohol stehend dachte, durch folgende Formeln aus :

$C_3H_5 . OH . OH . OH$	Glycerin
$C_3H_6 . OH . OH$	Propylenglycol
$C_3H_7 . OH$	Propylalkohol.

Man sieht daraus leicht, dafs ich mir auch den Propylalkohol als Hydroxylsubstitut des Kohlenwasserstoffs C_3H_8 und zwar als Monohydroxylsubstitut desselben vorstellte.

Ich habe nun durch das Experiment zu ermitteln gesucht, ob in der That eine solche Beziehung zwischen Glycerin, Propylenglycol und Propylalkohol existire, indem ich die Wirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin studirte.

Um wo möglich zuerst den Propylenglycol zu bekommen, brachte ich mit 1 Mol. Glycerin wenig mehr als 2 Mol. Jodwasserstoff zusammen und meinte, die Reaction könne nach folgender Gleichung verlaufen :

$$C_3H_5 . OH . OH . OH + (JH)_2 = C_3H_6 . OH . OH + H_2O + J_2$$

Ich erhitzte die beiden Körper in einem zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden lang bei 145°. Es hatte sich ein schwarzer Körper ausgeschieden, den ich für Jod hielt. Bei näherer Untersuchung zeigte sich jedoch, dafs es nicht Jod, sondern eine sehr kohlenstoffreiche Masse war, die ich in keiner für die Analyse geeigneten Form gewinnen konnte. In dem Rohr zeigte sich kein Druck, durch Wasser wurde aus der Flüssigkeit nichts abgeschieden.

Da sich kein Jod ausgeschieden hatte, so unterwarf ich die kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit der Destillation. Jetzt fand bedeutende Jodabscheidung statt und es destillirte reich-

*) Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, S. 362.

lich Allyljodür C_3H_5J über. Da sich das letztere begreiflicherweise erst bei der Destillation gebildet haben konnte, so unterwarf ich ein neues Gemisch in dem oben angegebenen Verhältnifs sogleich der Destillation. Es traten dieselben Erscheinungen auf *).

Bei einem dritten Versuch setzte ich der Mischung von dem Augenblick an, wo Allyljodür überging, noch mehr Jodwasserstoff zu, weil ich mir dachte, der Jodwasserstoff könne zunächst so auf das Glycerin wirken, wie Chlorwasserstoff, und Monojodhydrin bilden, dann wirke eine weitere Menge auf die beiden anderen Hydroxyle, indem Wasser gebildet und Jod ausgeschieden werde; die von mir angewendete Menge von Jodwasserstoff reiche aber nicht hin, an die Stelle der beiden Hydroxyle Wasserstoff einzuführen.

Das erste Destillat, welches nur Allyljodür enthielt, wurde weggenommen, eine zweite Portion Jodwasserstoff zu dem Retorteninhalt gebracht und eine neue Vorlage angefügt, dann auch diese wieder gewechselt, als eine dritte Portion Jodwasserstoff eingegossen war, und so bei einem vierten Zusatz verfahren. Bei Untersuchung der verschiedenen Fractionen ergab sich, dafs mit dem vermehrten Zusatz von Jodwasserstoff das Allyljodür allmälig verschwunden und ein Jodür von der Zusammensetzung C_3H_7J an die Stelle getreten war **).

Damit war festgestellt, dafs Jodwasserstoff in geringerer Menge auf Glycerin einwirkend Allyljodür erzeugt, dafs dieser durch mehr Jodwasserstoff in C_3H_7J übergeführt werden kann, dafs also ein Ueberschufs von Jodwasserstoff mit Glycerin erhitzt C_3H_7J zu erzeugen vermag.

---

*) Vgl. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, S. 363.

**) Vgl. ebendaselbst, 1861, S. 673.

Ich hielt dieses C_3H_7J für das Jodür des Propylalkohols und habe in der Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1862, S. 43 eine Methode zu dessen Darstellung angegeben. Später *) habe ich einen meiner Practicanten, Herrn D. Weieikoff aus Moskau, veranlafst, eine von Dragendorff in der pharmaceutischen Zeitschrift für Rufsland empfohlene Methode zur Darstellung von Allyljodür zu prüfen, da ich mir nicht denken konnte, dafs bei den von Dragendorff angewendeten Verhältnissen von Jod, amorphem Phosphor und Glycerin Allyljodür gebildet werden könne, zumal da, wie er selbst angiebt, zuerst Jodwasserstoff überdestillirt. Es ergab sich, dafs nach der Methode von Dragendorff in der That nur C_3H_7J und kein Allyljodür gebildet wird. Seitdem habe ich meistens das Jodür C_3H_7J mit amorphem Phosphor und Jod dargestellt. Als ich dann gefunden hatte **), dafs man nach der Methode der Allyljodürdarstellung von Claus, durch Eintragen von gewöhnlichem Phosphor in Glycerin mit Jod viel C_3H_7J bekommt, habe ich es mit Beibehaltung der von Claus angegebenen Manipulation, aber mit Abänderung der Verhältnisse (indem ich gleiche Molecule Jod und Glycerin, das ich noch mit der Hälfte seines Gewichts Wasser verdünnte, zusammenbrachte und 1 Atom Phosphor nach und nach hinzusetzte) bereitet.

Ich stellte aus diesem vermeintlichen Propyljodür mit Hülfe von oxalsaurem Silber den Oxaläther dar und aus diesem mit Ammoniak den Alkohol ***), und war überrascht, ein Product zu bekommen, das kaum ein paar Grade höher siedete, als der Aethylalkohol.

*) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, S. 80.

**) Ebendaselbst, 1864, S. 645.

***) Später gewann ich denselben auch direct durch Behandeln des Jodürs mit feuchtem Silberoxyd, wie in diesen Annalen CXXVI, 305 mitgetheilt ist.

Es war kein Zweifel, dafs dieser Alkohol mit dem von Chancel *) aus dem Weintreberfuselöl gewonnenen nur isomer nicht identisch ist. Er zeigte dagegen sehr viel Aehnlichkeit mit dem, welchen Berthelot **) mit Propylen dargestellt hatte. Als dann Friedel ***) durch Zufuhr von H_2 zu dem Aceton einen Alkohol von der Zusammensetzung des Propylalkohols erzeugt hatte, der bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln †) zunächst wieder Aceton und dann weiter Essigsäure und Kohlensäure lieferte, da lag die Vermuthung nahe, dafs der Alkohol aus dem Glycerin mit dem aus Aceton identisch wäre. Ein Oxydationsversuch ††), bei welchem ebenfalls Aceton, Essigsäure und Kohlensäure erhalten wurden, bestätigte diese Vermuthung.

Hiernach war es klar, dafs die Verbindung C_3H_7J, welche ich aus Glycerin, beziehungsweise aus Allyljodür erhalten hatte, nicht das Jodür des Normalpropylalkohols, sondern des Acetonalkohols vor. Es schien somit, als wenn die Beziehung zwischen Glycerin und Propylalkohol nicht die anfangs von mir vermuthete wäre, als wenn vielmehr das Glycerin dihydroxylirter Acetonalkohol sein müfste. Diese Beziehung würde sich in folgender Weise ausdrücken lassen.

Dafs das Aceton so constituirt ist, wie es die nachstehende Formel ausdrückt

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

daran zweifelt zur Zeit Niemand.

*) Diese Annalen LXXXVII, 127.

**) Daselbst XCIV, 78 und Chim. org. fondée s. l. synth. I, 114.

***) Compt. rend. LV, 53.

†) Bull. soc. chim., Mai 1863.

††) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, S. 642.

Die Bildung des Acetonalkohols daraus durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff läfst sich in keiner anderen Weise begreifen, als indem man annimmt, dafs an dem Atom Kohlenstoff, welches mit Sauerstoff verbunden ist, 1 Affinivalent Sauerstoff durch 1 Atom Wasserstoff substituirt wird und das hierdurch losgelöste Affinivalent Sauerstoff sich mit dem zweiten Atom Wasserstoff vereinigt, so dafs die relative Constitutionsformel des Acetonalkohols nur diese sein kann :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3. \end{array}$$

Ist nun das Glycerin dihydroxylirter Acetonalkohol, so können nur die drei folgenden Formeln als möglicher Ausdruck für seine relative Constitution angesehen werden :

$$\begin{array}{l} CH_2.OH. \\ | \\ CH.OH. \\ | \\ CH_2.OH: \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH.OH.OH. \\ | \\ CH.OH. \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_2.OH. \\ | \\ C.OH.OH. \\ | \\ CH_3. \end{array}$$

Man könnte gerade mir entgegenhalten, dafs noch eine gröfsere Anzahl von Constitutionsformeln für das Glycerin möglich seien, als die oben angenommenen, weil ich der Ansicht huldige, dafs die 4 Affinivalente in dem Kohlenstoffatom alle oder paarweise mit verschiedener „Affinitätsgröfse" begabt seien. Obgleich ich nun eine solche Annahme Angesichts verschiedener Thatsachen keineswegs aufgegeben habe, so habe ich es mir doch zur Pflicht gemacht, sie künftighin bei allen Untersuchungen *vorerst* aufser Betracht zu lassen, um desto sicherer darüber ins Reine zu kommen, ob dieselbe auch zur Erklärung der Isomerieen solcher Verbindungen nothwendig ist, welche mehr als 1 Atom Kohlenstoff enthalten. Ich werde defshalb auch bei dem experimentellen und expositionellen Studium der Verbindungen des Kohlenstoffkerns C_3, welches ich in Betreff der Erklärung der Isomerieen überhaupt für eines der wichtigsten halte, den Ver-

such machen, alle bekannten und sich noch ergebenden Thatsachen fürs Erste *ohne diese Annahme* zu betrachten und auseinanderzusetzen *).

---

*) Ich glaube es nicht unterlassen zu dürfen, hier zu bemerken, dafs wenn man solche Unterschiede in der Affinitätsgröfse der Affinivalente eines Atoms überhaupt nicht zugiebt, nur *zwei* Alkohole von der Zusammensetzung C_8H_8O als möglich gedacht werden können. Es giebt dagegen Chemiker, die, trotzdem dafs sie meines Wissens niemals eine solche Verschiedenheit angenommen, sich wenigstens niemals in klaren Worten dafür ausgesprochen haben, die Existenz von vier isomeren Alkoholen C_8H_8O voraussetzen. Sie unterscheiden :

1) Den Normalalkohol, bei welchem man wohl kaum von der Existenz eines Alkoholradicals im anderen sprechen könne; der Propylalkohol sei weder methylirter Aethylalkohol, noch äthylirter Methylalkohol; noch dimethylirter Methylalkohol, die eine dieser Auffassungen habe genau ebensoviel Berechtigung wie die anderen, es sei eben der normale Alkohol von 3 Atomen Kohlenstoff, d. h. Tritylalkohol.

2) Einen Alkohol von einer Kategorie, welche die Theorie der Atomigkeit andeute, deren Constitution durch die oben benutzten Namen ausgedrückt werden könne, und deren Existenz Kolbe's Scharfsinn schon vor längerer Zeit vorausgesehen habe.

3) Einen Alkohol von einer anderen Kategorie isomerer Alkohole, welche bei der Reduction der Acetone gebildet werden und offenbar zu den Acetonen selbst in naher Beziehung stehen.

4) Einen additionellen Alkohol, der einer ganz anderen Gattung von Isomerie angehöre. Die Alkohole dieser Kategorie habe man als Aneinanderlagerung zweier Atomsysteme zu betrachten, die sich zu einem complicirteren Systeme vereinigen, dabei aber immer noch eine gewisse Individualität beibehalten, so dafs die Atome im complicirteren Molecul sich nicht in ihrer wahren Gleichgewichtslage befinden, wie diefs bei den normalen Alkoholen der Fall sei.

Betreffs des Normalalkohols ist es nicht richtig, dafs die drei oben angeführten Benennungen gleichviel Berechtigung haben. Der Normalpropylalkohol ist sowohl methylirter Aethylalkohol, als äthylirter Methylalkohol, aber nimmermehr dimethylirter Methylalkohol.

Die Theorie der Atomigkeit, welche die Kolbe'schen Pseudoalkohole andeuten soll, *enthält bekanntlich nicht die Annahme*

In diesem Falle wird man zugeben müssen, dafs nur die drei oben aufgestellten Formeln als Ausdruck für die relative Constitution des Glycerins möglich sind, wenn man es als dihydroxylirten Acetonalkohol ansieht. Würde man es als dihydroxylirten Normalpropylalkohol auffassen, dessen allgemein angenommene Constitution durch folgende Formel ausgedrückt ist:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

---

einer Verschiedenheit der Affinitätsgröfse der Affinivalente eines Atoms, und sie mufs defshalb mit aller Bestimmtheit die Möglichkeit der Existenz eines Acetonalkohols, welcher nicht identisch wäre mit dem Kolbe'schen Pseudopropylalkohol, bestreiten. Kolbe hat auch den Acetonalkohol von Friedel sofort als den von ihm vorausgesagten Pseudopropylalkohol erkannt und anerkannt.

Was den bis jetzt bekannten additionellen Propylalkohol, von dem man nicht recht weifs, ob er als chemische (atomistische) oder als physikalische (moleculare) Verbindung passiren soll, anbelangt, so fällt er thatsächlich mit dem dimethylirten Methyl- oder Acetonalkohol zusammen, wie ich weiter unten noch bestimmter zeigen werde.

In Betreff der einatomigen Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ von höherem Kohlenstoffgehalt als C_3 kann die Theorie der Atomigkeit voraussehen, dafs dort wie hier die möglichen Ketonalkohole zusammenfallen mit Kolbe'schen Pseudoalkoholen und mit additionellen Alkoholen, dafs aber aufser diesen, wie es bei C_3H_8O unmöglich ist, noch Kolbe'sche Alkohole existiren können, die nicht zugleich Ketonalkohole sind, und dafs möglicherweise, wie bei C_3H_8O, auch noch ein additioneller Alkohol vorkommen kann, der nicht mit einem der Pseudoalkohole zusammenfällt, weil er identisch ist mit dem Normalalkohol.

Das Unterscheidungsmerkmal für die Normal- und Pseudoalkohole, dafs die ersteren bei der Oxydation Aldehyde und Säuren von demselben Kohlenstoffgehalt wie die Alkohole, die Pseudoalkohole dagegen Ketone oder doch Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt liefern, als die Alkohole, ist nur richtig bei C_3H_8O, es wird schon unrichtig bei $C_4H_{10}O$.

so liefse sich zu den obigen drei noch die folgende als möglich hinzufügen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C.OH.OH.OH. \end{array}$$

Es wird Niemand bezweifeln, dafs nach unseren heutigen Erfahrungen über die Sättigungscapacität (Atomigkeit) des Kohlenstoffs, Sauerstoffs und Wasserstoffs vier Glycerine oder s. g. dreiatomige Alkohole $C_3H_8O_3$ nach den vier angenommenen Affinivalentgruppirungen existiren könnten. Wir haben aber vor der Hand nur einen einzigen, das gewöhnliche Glycerin oder Oelsüfs, und wir brauchen defshalb auch vor der Hand nur zu fragen, welche von den angenommenen Gruppirungen entspricht am Meisten dem chemischen Verhalten des Glycerins und der s. g. mehratomigen Alkohole überhaupt, so weit wir dasselbe kennen gelernt haben.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, einen s. g. zweiatomigen Alkohol von der Formel CH_4O_2, eben so wenig einen s. g. dreiatomigen von der Formel $C_2H_6O_3$ darzustellen, trotz der vielen Anstrengungen, welche man schon gemacht hat. Danach wollte es scheinen, als sei weder ein einzelnes Atom Kohlenstoff, noch auch Eins von zwei zusammenhängenden im Stande, zwei Affinivalente Sauerstoff in der Form von Hydroxyl an sich zu fesseln. Man konnte es zum Mindesten für wahrscheinlich halten, dafs solche zwei Hydroxyle sich gewöhnlich umsetzen in O und OH_2, indem die zwei Affinivalente des einen Atoms Sauerstoff mit zwei Affinivalenten Kohlenstoff verbunden bleiben und OH_2 austritt. Denken wir zunächst daran, dafs die Verbindung CO.OH.OH überall, wo sie entstehen könnte, sich umsetzt in COO und OH_2. Es kann ferner kaum ein Zweifel sein, dafs der Aldehyd aus dem gewöhnlichen Weingeist auf die Art entsteht, dafs zunächst an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff 1 Affinivalent Sauer-

stoff eintritt und der abgetretene Wasserstoff sich mit dem zweiten Affinivalent des zugetretenen Sauerstoffatoms verbindet. Das so entstandene zweite Hydroxyl setzt sich dann aber mit dem schon vorhandenen in der oben gedachten Weise um :

CH_3	CH_3	CH_3
$\vert$	$\vert$	$\vert$
$CH_2.OH$	$CH.OH.OH$	$CH.O + OH_2$
Weingeist	Zwischenproduct	Aldehyd + Wasser.

Man könnte nun, wenn man die besprochenen Verhältnisse allein berücksichtigt und noch die Erfahrung hinzunimmt, dafs unter den vielen s. g. mehratomigen Alkoholen aus der Natur bis jetzt noch keiner gefunden wurde, der eine gröfsere Anzahl von Hydroxylen aufzuweisen hat, als er Kohlenstoffatome enthält, zu dem Schlufs geleitet werden, dafs ein Atom Kohlenstoff *überhaupt* nie mehr als ein Hydroxyl zu binden und als solches zu conserviren im Stande wäre. Und man könnte kaum noch im Zweifel sein, dafs die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ \vert \\ CH\ .OH \\ \vert \\ CH_2.OH \end{array}$$

die relative Constitution des uns bekannten Glycerins ausdrückt.

Aber, abgesehen davon, dafs dieser Schlufs nach den Untersuchungen von Fischer und Geuther *) über die Glyoxylsäure und von Friedländer **) über Glycolinsäure bei den Säuren keine Gültigkeit hat, so hat er sich auch für die Alkohole als unrichtig erwiesen, seitdem Carius ***) den Propylphycit dargestellt hat. Wir haben in ihm einen

*) Jenaische Zeitschrift f. Med. u. Naturw. I, 47.

**) Journ. f. pract. Chemie XCIII, 65.

***) Diese Annalen CXXXIV, 71.

Alkohol gewonnen, welcher ein Hydroxyl mehr enthält als Kohlenstoffatome, und damit ist nachgewiesen, dafs mindestens Eins von den drei Atomen Kohlenstoff zwei Hydroxyl aufzunehmen und zu conserviren im Stande ist. Man könnte es daher als möglich annehmen, dafs auch schon in dem Glycerin ein Atom Kohlenstoff zwei Hydroxyl gebunden enthielte.

Obgleich diese Annahme nicht unzulässig ist, so dünkt es mir doch rationeller, sie vor der Hand bei Seite zu lassen und dem Glycerin die relative Constitution zuzuschreiben, mit welcher man alle seine Metamorphosen und besonders auch die Entstehung des Propylphycits aus ihm auf die ungezwungenste Weise zu erklären vermag. In dieser Hinsicht scheint es mir am Sachgemäfsesten, das Glycerin als eine Vereinigung von 3 Mol. Methylalkohol aufzufassen, so zwar, dafs dieselben an der Kohlenstoffseite gewissermafsen als ätherificirt gedacht werden können. Man kann sich vorstellen, dafs 2 Mol. Methylalkohol unter Austritt von 2 Atomen Wasserstoff zu Aethylenglycol zusammentreten :

$$\begin{matrix} CH_3.OH \\ CH_3.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + H_2.$$

Dieser Aethylenglycol vereinige sich dann noch mit einem weiteren Molecul Methylalkohol, ebenfalls unter Austritt von 2 Atomen Wasserstoff zu Glycerin :

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \\ \\ CH_3.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + H_2.$$

Betrachten wir mit Annahme dieser Constitution für das Glycerin zunächst nur die Bildung des Propylphycits, so erscheint sie uns als ein sehr einfacher Vorgang. Das Glycerin wird zuerst durch Chlorwasserstoff oder ein anderes Chlorür in Dichlorhydrin verwandelt :

$$\begin{array}{lcl} CH_2.OH & & CH_2.OH \\ | & & | \\ CH_2.OH + 2\,ClH & = & CHCl + 2\,OH_2 \\ | & & | \\ CH_2.OH & & CH_2Cl \\ \text{Glycerin} & & \text{Dichlorhydrin;} \end{array}$$

durch Einwirkung von Kalihydrat auf dieses bildet sich Epichlorhydrin :

$$\begin{array}{lcl} CH_2.OH & & CH_2 \\ | & & O\langle | \\ CHCl + OHK & = & CH + ClK + OH_2 \\ | & & | \\ CH_2Cl & & CH_2Cl \\ & & \text{Epichlorhydrin,} \end{array}$$

d. i. Aethylenoxyd, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch CH_2Cl substituirt ist. Darauf wirkt nun Unterchlorigsäurehydrat, indem sich dessen Bestandtheile, wie man sich auszudrücken pflegt, zu dem Epichlorhydrin addiren. Man weifs, dafs ClOH wirken kann als Cl und OH als ClH und O, als OCl und H und als O, Cl und H. In unserem Falle wirkt es in der letzteren Art. Der Wasserstoff verbindet sich wieder mit dem Sauerstoff und das Chlor mit CH zu Dichlorhydrin, ähnlich wie sich Cl und Wasserstoff mit Aethylenoxyd zu Chlorhydrin (C_2H_5OCl) verbindet; das Atom Sauerstoff tritt zur Hälfte an die Stelle des H in CH und die andere Hälfte verbindet sich mit dem ausgetretenen H, Wir bekommen so :

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ C.OH.Cl \\ | \\ CH_2Cl. \end{array}$$

Behandelt man dieses Chlorhydrin in der Weise, wie es Carius gethan, so bekommt man

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ C.OH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

d. i. Propylphycit, eine Verbindung, die sich in gewissem

Sinne mit Mesoxalsäure *) vergleichen läfst. Vielleicht läfst sich durch Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Aethylenoxyd die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH.Cl \end{array}$$

darstellen und aus dieser ein s. g. dreiatomiger Alkohol der C_2-Reihe gewinnen.

Versuchen wir nun weiter die Vorgänge bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin, so weit ich sie experimentell verfolgt habe, zu erklären, so will ich zunächst bemerken, dafs ich schon vor anderthalb Jahren **) einen dahin zielenden Versuch gemacht habe, der auf noch nicht ausreichende Experimente basirt war. Ich habe aber damals schon in einer Anmerkung das, was ich jetzt für das Wahrscheinlichste halte, angedeutet.

Wie schon oben erwähnt lassen sich zwei, in ihrem Endresultat verschiedene Processe der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin annehmen. Entweder ist das Glycerin oder der Jodwasserstoff im Ueberschufs vorhanden. Im ersten Falle treten als flüchtige Producte wesentlich Allyljodür und Propylen auf, im zweiten Falle erscheint wesentlich Pseudo-

*) Die Untersuchung von Deichsel (Zeitschr. f. Chem. u. Pharm., 1864, S. 715) spricht dafür, dafs der Mesoxalsäure die Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ C.OH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

zukommt; dafs das Ammoniaksalz H_2O weniger enthält, als nach dieser Zusammensetzung zu erwarten war, beruht wahrscheinlich darauf, dafs das vermeintliche mesoxalsaure Ammoniak mesoxaminsaures Ammoniak gewesen ist. Aehnlich wird es sich mit dem Ammoniaksalz der Glyoxylsäure von Debus verhalten, d. h. es ist Glyoxylamid.

**) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm., 1864, S. 642.

propyljodür und Propylen. Wie ich schon früher an einem anderen Orte *) angab, läfst sich die Bildung von Propylen nie ganz vermeiden. Ich habe mich bei einer grofsen Zahl neuerdings angestellter Versuche überzeugt, dafs unter Umständen, unter welchen man das Allyljodür wie auch das Pseudopropyljodür erzeugt, bald mehr bald weniger Propylen auftritt.

Fragen wir nun, wie in dem ersten Falle das Allyljodür entsteht, so ist es unzweifelhaft, dafs in dem Glycerin ein Hydroxyl durch Jod substituirt wird und zwei andere weggenommen werden nach der Gleichung :

$$C_3H_5(OH)_3 + (JH)_3 = C_3H_5J + (OH_2)_3 + J_2.$$

Die Frage, ob zuerst Monojodhydrin gebildet wird und daraus 2 JH geradezu 2 Hydroxyl wegnehmen, deren Plätze sofort durch Kohlenstoff eingenommen werden, oder ob Trijodhydrin entsteht, von welchem 2 Atome Jod abfallen, oder ob zuerst durch Wegnahme von 2 Hydroxyl Allylalkohol erzeugt wird, der dann in der gewöhnlichen Weise in Jodür übergeht, oder ob gar zuerst Acroleïn entsteht, das durch Jodwasserstoff zunächst in Allylalkohol und dann in Allyljodür übergeführt wird, habe ich bis jetzt keinem eingehenderen Studium unterworfen. Ich denke mir die Constitution des Allyljodürs so, wie sie durch folgende Formel ausgedrückt ist :

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2J \end{array} \text{**)}.$$

---

*) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm., 1864, S. 645, Anmerkung.

**) Ich war eine Zeit lang geneigt mit anderen Chemikern anzunehmen, dafs bei den Verbindungen C_nA_{2n}, auch wenn n gröfser ist als 1, und bei denen C_nA_{2n-2m} häufiger freie Affinivalente vorkommen; es scheint mir aber weit mehr den bis jetzt gemachten Erfahrungen zu entsprechen, dafs man bei den angeführten Verbindungen vollständige Sättigung *als Regel* voraussetzt. Ich

Früher *) hielt ich es für möglich, dafs es nach der Formel

$$\begin{matrix} H_2C-CH_2 \\ \diagdown\diagup \\ CHJ \end{matrix}$$

constituirt sein könne. Wenn man aber bedenkt, dafs Allyljodür in Allylalkohol und dieser in Allylaldehyd (Acroleïn) und Acrylsäure übergeführt werden kann, so mufs man den Gedanken an diese Möglichkeit aufgeben **).

Fragen wir weiter, wie entsteht das Propylen, so will ich von den verschiedenen Bildungsweisen, die als mögliche denkbar sind, nur die eine berücksichtigen, welche sich experimentell verfolgen läfst. Ich habe schon früher ***) auf eine vorläufige Beobachtung hin die Vermuthung ausgesprochen, dafs durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Allyljodür Propylen entstehen könne nach der Gleichung :

$$C_3H_5J + JH = C_3H_6 + J_2.$$

Jetzt habe ich mich aber auf's Bestimmteste überzeugt, dafs wenn man zu Allyljodür, welches auf einem Wasserbad erhitzt ist, allmälig wässerige Jodwasserstoffsäure hinzufliefsen

---

halte es defshalb für rationeller, die Annahme freier C-Affinivalente in allen Fällen so lange bei Seite zu lassen, bis wir unbedingt gezwungen sind darauf zurückzugreifen.

*) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm., 1864, S. 649.

**) Linnemann giebt diese Annalen Supplementbd. III, 257 an, dafs er aus Acroleïn durch nascenten Wasserstoff Allylalkohol und Pseudopropylalkohol erhalten habe. Wenn direct hier ein Propylalkohol entstehen kann, was ich jedoch nach meinen bisher angestellten Versuchen zu bezweifeln Ursache habe, so könnte das höchstens Normalpropylalkohol sein. Der Pseudopropylalkohol resp. dessen Jodür, welches Linnemann unter den Händen hatte, ist jedenfalls erst durch die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Allylalkohol resp. Allyljodür entstanden. Was nur als Trennungsmittel dienen sollte, hat zur Erzeugung des Pseudopropyljodürs geführt.

***) Zeitschrift f. Chem. u. Pharm., 1864, S. 644, Anmerk. 5).

läfst, ein ganz regelmäfsiger Strom von Propylengas erzeugt werden kann. Wenn kein Gas mehr entweicht, so hat man im Rückstand nur Jod und Pseudopropyljodür und keine Spur mehr von Allyljodür.

Der Apparat war so eingerichtet, dafs sein ganzer innerer Raum zuerst mit Kohlensäure gefüllt werden konnte. Nachdem diefs geschehen, wurde der Kolben mit dem Allyljodür erhitzt und wässerige Jodwasserstoffsäure von 1,8 spec. Gewicht aus einer Kugelhahnbürette allmälig zufliefsen lassen. Das gesammelte, mit etwas Kohlensäure gemengte Propylen wurde durch jedesmal kleine Mengen stark abgekühltes Brom bis zur vollständigen Entfärbung hindurchgeleitet und so ein Bromür erhalten, das nach dem Waschen und Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium bis auf den letzten Tropfen unter 755 MM. Druck bei 142°,65 corr. überging (bei 145° war das Gefäfs trocken).

Die mit chromsaurem Blei ausgeführte Verbrennung ergab von

0,7146 Grm. Substanz		Kohlenstoff	Wasserstoff
	gefunden	17,74	3,11
$C_3H_6Br_2$	verlangt	17,82	2,97.

Das spec. Gewicht desselben fand ich bei 0° = 1,972, bei 17° = 1,946.

Es ist damit freilich zunächst nur festgestellt, dafs das Propylen, welches immer bei der Reaction von Jodwasserstoff gegen Glycerin auftritt, durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Allyljodür entstehen kann, aber ich zweifle nicht daran, dafs es hier nur auf diese Weise gebildet wird. Eben so habe ich keinen Zweifel, dafs das so gebildete Propylen methylirtes Aethylen ist.

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \\ \text{Aethylen} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \\ \text{Propylen.} \end{array}$$

Wie entsteht nun im zweiten Falle das Pseudopropyl-

jodür? Wenn man das Glycerin als einen dihydroxylirten einatomigen Alkohol betrachtet und sich sein Verhalten zu Jodwasserstoff übereinstimmend denkt mit dem der hydroxylirten Säuren, so erscheint die Annahme als ganz consequent, dafs die Bildung des Pseudopropyljodürs nach folgendem Schema von Statten geht:

1) $C_3H_5(OH)_3 + 4\,HJ = 2\,J_2 + 2\,H_2O + C_3H_7.OH$.

2) $C_3H_7.OH + HJ = C_3H_7J + H_2O$.

Diese Annahme gewinnt noch mehr Wahrscheinlichkeit, wenn man sich erinnert, dafs A. Wurtz aus dem Propylenglycol durch Jodwasserstoff ebenfalls ein Jodür C_3H_7J erhalten hat, das allem Anschein nach, wie er auch selbst glaubt, identisch ist mit dem aus Glycerin. Sie verliert aber andererseits an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, dafs sie voraussetzt, das Hydroxyl des Radicals CH.OH in dem Glycerin werde durch Jod substituirt, während man Angesichts der Constitution des Allyljodürs erwarten sollte, es müsse ein Hydroxyl eines der beiden Radicale $CH_2.OH$ durch Jod ersetzt und Normalpropyljodür gebildet werden; wenn man ferner bedenkt, dafs bei dem Verhältnifs von 1 Mol. Glycerin zu 2 Mol. Jodwasserstoff nicht Propylenglycol *), sondern gerade Allyljodür entsteht. Erinnert man sich aufserdem, dafs, wie ich **) nachgewiesen habe, das direct aus dem Glycerin mit überschüssigem Jodwasserstoff dargestellte Jodür identisch ist mit dem aus Allyljodür mit Jodwasserstoff, ja dafs bei gewissen Verhältnissen der Agentien Allyljodür und Pseudopropyljodür neben einander auftreten, so wird man zu dem Gedanken geführt, dafs das Pseudopropyljodür auch bei scheinbar directer Erzeugung aus dem Glycerin

*) Ich habe speciell zu dem Zweck, Propylenglycol zu bilden und nachzuweisen, mehrere Versuche angestellt, aber sie gaben alle ein negatives Resultat.

**) Zeitschrift f. Chem. u. Pharm., 1864, S. 645.

doch erst aus dem Allyljodür hervorgeht. Es scheint mir sogar nach meinen Beobachtungen kaum mehr ein Zweifel zulässig zu sein, dafs es wirklich so geschieht.

Nachdem nun diese Vorfrage als ziemlich sicher entschieden betrachtet werden konnte, entstand erst die weitere Frage : in welcher Weise wird das Pseudopropyljodür aus dem Allyljodür erzeugt? Eine einfache Addition von 2 Atomen Wasserstoff zu 1 Mol. Allyljodür ist nicht denkbar, weil dadurch Normalpropyljodür entstehen würde. Es erschienen mir nur noch zwei Processe als möglich, deren jeder in zwei Stadien verlaufen könnte, wie folgt :

	Erstes Stadium :	Zweites Stadium :
I.	$C_3H_5J + HJ = C_3H_6 + J_2$	$C_3H_6 + HJ = C_3H_7J$
II.	$C_3H_5J + HJ = C_3H_6J_2$	$C_3H_6J_2 + HJ = C_3H_7J + J_2$.

Die Möglichkeit des ersten Stadiums des mit I. bezeichneten Processes habe ich experimentell nachgewiesen. Wenn sich nun in unserem Fall das zweite Stadium wirklich soll vollziehen können, so mufs das Propylen relativ leicht von Jodwasserstoff gebunden werden. Ich stellte daher folgenden Versuch an.

Es wurde Propylen*), das in einem Schiel'schen Gasometer gesammelt war, auf den Boden eines Gefäfses geleitet, das vorher mit Propylen gefüllt, mit einer anderthalb Zoll hohen Schicht von bei 0° gesättigter Jodwasserstofflösung**)

*) Ich verwendete sowohl solches, welches aus Allyljodür mit Jodwasserstoff erhalten war, als auch solches, welches nach einer Methode, die ich schon in der Zeitschrift f. Chem. u. Pharm., 1864, S. 647 angegeben habe und die ich als eine der leichtesten Darstellungsmethoden empfehlen kann, bereitet war. (Man erhitzt 80 Grm. Pseudopropyljodür mit einer Lösung von 50 Grm. Kalihydrat in 50 Grm. käuflichem absolutem Alkohol auf dem Wasserbad. Die Propylenentwickelung beginnt schon zwischen 40 und 50°.)

**) Das Propylen wird auch von weniger concentrirter Säure, z. B. von solcher, die 1,8 wiegt, absorbirt, aber nur langsamer.

versehen und nach aufsen luftdicht verschlossen war. Es fand sofort Bildung von Oeltröpfchen statt und in zwei Stunden hatten sich bei gewöhnlicher Temperatur *) nahezu 50 Grm. Jodür gebildet, das alle Eigenschaften des Pseudopropyljodürs zeigte.

Es siedete constant bei 89° unter 756,5 MM. Druck, bei 91° war das Gefäfs trocken.

Bei der Verbrennung wurden von 0,5434 Grm. Substanz erhalten :

	Kohlenstoff	Wasserstoff
gefunden	21,08	4,23
die Formel C_3H_7J verlangt	21,17	4,12.

Das specifische Gewicht wurde bei 0° = 1,735, bei 17° = 1,711 gefunden. Auf oxalsaures Silber wirkte es unter starker Erwärmung und Gasentwickelung heftig ein. Es wurde defshalb ein Gewichtstheil Jodür mit seinem doppelten Volum Aether verdünnt auf $^5/_4$ Gewichtstheile in einem Kolben befindliches oxalsaures Silber gegossen. Der so beschickte Kolben wurde an das untere Ende eines Liebig'schen Kühlers angefügt und längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das obere Ende des Kühlers war mit einem gut abgekühlten, mit Baumwolle gefüllten U förmigen Rohr verbunden, an welches sich ein Schiel'scher Gasometer anschlofs. Es hatte sich eine gewisse Menge Gas entwickelt, das sich mit Brom zu einem in Wasser untersinkenden Oel verband. Ich habe dasselbe nicht näher untersucht, es war aber offenbar nichts anderes als Propylenbromür; denn in dem Rückstand im Kolben liefs sich freie Oxalsäure nachweisen. Nachdem der Aether im Wasserbad abgezogen war, wurde aus dem

---

*) Berthelot giebt diese Annalen CIV, 184 an, dafs man Brom- und Jodpropyl erhalten kann, wenn man Propylengas in zugeschmolzenen Ballons mit den in der Kälte gesättigten wässerigen Säuren auf 100° erhitze, er theilt aber nichts über die Eigenschaften der so gebildeten Verbindungen mit.

Asbestbad weiter destillirt. Das Thermometer stieg allmälig bis auf 180⁰ und dann rasch auf 190, bei 191⁰ war das Gefäfs trocken. Die unter 180⁰ übergegangene Fraction enthielt noch Aether, etwas unzersetztes Jodür und oxalsauren Pseudopropyläther. Weitaus die gröfste Menge des letzteren war bei 190⁰ (uncorr.) übergegangen, ich habe denselben aber nicht näher untersucht, sondern brachte ihn mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit zusammen. Es schied sich reichlich Oxamid ab. Von diesem wurde abfiltrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und aus dem Wasserbad destillirt. Aus dem Destillat schied sich auf Zusatz von kohlensaurem Kali eine leichtere Schicht ab, die so oft mit neuen Portionen des genannten Salzes zusammengebracht wurde, bis sich dasselbe nicht mehr zusammenballte. Die so erhaltene Flüssigkeit siedete bei 80⁰, und zeigte alle Eigenschaften des Pseudopropylalkoholhydrats, welches ich früher aus dem direct vom Glycerin herstammenden Jodür C_3H_7J gewonnen habe. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wurde Kohlensäure entwickelt, und aus dem sauren Destillat liefs sich, nachdem es mit kohlensaurem Natron gesättigt war, Aceton abdestilliren. Das letztere wurde mit kohlensaurem Kali und am Ende mit wasserfreiem Kupfervitriol entwässert. Beim Zusammenbringen mit saurem schwefligsaurem Natron trat starke Erwärmung ein. Bei der Destillation ging es zwischen 55 und 59⁰ über, bei 60⁰ war das Gefäfs trocken. Bei der Rectification wurde der zwischen 56 und 58⁰ destillirende Theil besonders aufgefangen und analysirt.

Die Verbrennung ergab von 0,2217 Grm. Substanz :

	Kohlenstoff	Wasserstoff
gefunden	61,71	10,53
die Formel C_3H_6O verlangt	62,07	10,34.

Die Essigsäure habe ich nur durch den Geruch des mit Schwefelsäure und Weingeist gebildeten Essigäthers und durch eine Silberbestimmung des schön krystallisirten Silbersalzes nachgewiesen. Ich erhielt 64,45 pC. statt 64,67. Vor allen Dingen geht aus diesen Beobachtungen hervor, *dafs der sogenannte additionelle Alkohol* C_3H_8O, d. i. *das Propylenhydrat, identisch ist mit dem Acetonalkohol.*

Hinsichtlich der Frage, wie aus dem Allyljodür das Pseudopropyljodür gebildet wird, ist durch diese Experimente zunächst nur bewiesen, 1) dafs aus Allyljodür durch Jodwasserstoff Propylen gebildet werden *kann*, 2) dafs sich zu dem Propylen Jodwasserstoff addiren und Pseudopropyljodür erzeugen *kann*. Es blieb daher immer noch zu entscheiden, ob die Ueberführung des Allyljodürs in Pseudopropyljodür nicht doch nach dem mit II. bezeichneten Procefs von Statten gehe. Zu dem Ende stellte ich noch folgenden Versuch an : Ich brachte reines farbloses Allyljodür in einen Kolben mit eiförmigem Bauch, verband ihn luftdicht mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlers, an dessen oberem Ende eine Waschflasche und an diese ein Schiel'sches Gasometer angehängt war. Der ganze Apparat wurde zuerst mit Kohlensäure gefüllt und dann durch eine luftdicht eingesetzte Glasröhre ein Strom von Jodwasserstoffgas in das Allyljodür eingeleitet. Jede Blase der Säure wurde absorbirt und das Jodür färbte sich unter Erwärmung sofort braun, während gleichzeitig in langen Zwischenräumen Gasblasen durch das Wasser der Waschflasche austraten und das Wasser im Gasometer verdrängten. Um die Mitwirkung der Wärme zu vermeiden wurde der Kolben mit Allyljodür in Eiswasser gesetzt, aber trotzdem dauerte die langsame Gasentwickelung und die Jodabscheidung fort.

Als eine zur Untersuchung hinreichende Menge Gas gesammelt war, wurde die Reaction unterbrochen. Die Flüssig-

keit in dem Kolben war tief dunkel gefärbt von einer grofsen Menge freien Jods. Sie wurde rasch unter Abkühlung mit Kalilauge von Jod gereinigt. Nach dem Waschen mit Wasser suchte ich einen Theil derselben zur Analyse zu trocknen. Kaum war das Chlorcaleium eingetragen, so färbte sie sich wieder braun. Ich gab es defshalb ganz auf, sie zur Analyse geschickt zu machen und begnügte mich mit einer spec. Gewichtsbestimmung der noch feuchten Flüssigkeit. Ich fand bei 0° das Gewicht 1,94. Wenn man berücksichtigt, dafs die Flüssigkeit noch feucht war und einen grofsen Gehalt von Pseudopropyljodür hatte, dessen spec. Gew. bei 0° = 1,735 ist, so mufs man allerdings zugeben, dafs ein Jodür von höherem spec. Gew. darin vorhanden war, wahrscheinlich $C_3H_6J_2$ (Allyljodür wiegt nach Linnemann bei 14° 1,839).

Das in dem Gasometer gesammelte Gas wurde durch einen Kaliapparat und dann durch stark abgekühltes Brom geleitet. Es lieferte ein Bromür, dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dem des Propylenbromürs entsprach.

Als die Flüssigkeit von 1,94 spec. Gew. in einem Apparat, der das Auffangen von etwa entweichendem Gase erlaubte, der Destillation unterworfen werden sollte, fand schon bei ganz schwachem Erwärmen Jodabscheidung statt, indem sich zugleich eine ziemlich grofse Menge Propylen entwickelte. Es destillirte dann, als das Wasser im Bade ins Kochen gekommen war, mit sehr wenig Allyljodür gemengtes Pseudopropyljodür über, wie die Behandlung mit Quecksilber und die Analyse ergab. Es blieben zuletzt noch wenige Tropfen einer schweren Flüssigkeit, die nicht auf dem Wasserbad destillirte, zurück. Dieselbe war aber nach der Wegnahme des Jods durch Schwefligsäure von kohliger Materie stark gefärbt und getrübt. Ihre Menge war trotzdem, dafs 80 Grm. Allyljodür zu dem Versuche angewendet worden, zu gering,

um näher untersucht werden zu können. Dem Geruch nach war es Allyljodür.

Fassen wir zunächst nur die Erscheinungen ins Auge, welche ich bis zur Destillation der Flüssigkeit von 1,94 spec. Gewicht beobachtete, so könnte man den Schlufs ziehen, dafs die Reaction wesentlich nach dem oben mit II. bezeichneten Schema von Statten gegangen sei, und dafs sich *nebenbei* noch das erste Stadium des ersten Processes vollzogen habe. Ziehen wir aber auch die Erscheinungen, welche bei dem Versuch, die Flüssigkeit zu trocknen und beim gelindesten Erwärmen desselben eintraten : Ausscheidung von Jod und Entwickelung von Propylen, in Betracht, so wird es sehr wahrscheinlich, dafs nicht allein dem Pseudopropyljodür, sondern auch dem Propylen das Jodür $C_3H_6J_2$ vorausgeht, indem dieses unter allen Umständen als erstes Product der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Allyljodür zu entstehen scheint. Die Bildung von Propylen daraus, wie sie beim Erwärmen erfolgte, scheint einfach so von Statten zu gehen, wie es das folgende Schema ausdrückt :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_2J \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2. \end{array} + J_2$$

Ob das Pseudopropyljodür nach der zuerst von A. W. Hofmann *) beobachteten und später von Kekulé **) bestätigten Reaction entsteht, wie es die folgende Gleichung ausdrückt :

$$C_3H_6J_2 + JH = C_3H_7J + J_2,$$

oder ob, wie es nach meinen Beobachtungen möglich ist, erst Propylen entsteht und dieses sich mit Jodwasserstoff verbindet, wird kaum mit Sicherheit zu ermitteln sein.

---

*) Zeitschrift f. Chem. u. Pharm., 1864, S. 284.

**) Daselbst S. 310.

Was die von A. Wurtz beobachtete Bildung von Pseudopropyljodür aus Propylenglycol betrifft, so läfst sich dieselbe in ähnlicher Weise auffassen. Man kann sich im Hinblick auf die von Simpson *) gemachten Erfahrungen über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aethylenglycol ganz gut denken, dafs durch Einwirkung dieser Säure auf Propylenglycol zuerst $C_3H_6J_2$ gebildet wird, das sich dann weiter wie oben verändert. Ob bei dieser Gelegenheit auch Propylen auftritt, ist nicht von Wurtz angegeben worden.

Wenn ich auch jetzt selbst zu der Ueberzeugung gekommen bin, dafs das Glycerin bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nicht Propylenglycol und Propylalkohol liefert, so ist damit doch keineswegs die im Eingang ausgesprochene Meinung als unbedingt umgestofsen zu betrachten. Läfst man, wie diefs die meisten Chemiker thun und wie ich es mir zur Pflicht gemacht habe vor der Hand zu thun, die Annahme verschiedener „Affinitätsgröfsen" bei den Affinivalenten des Kohlenstoffatoms bei Seite, so mufs man zugeben, dafs das Glycerin und ohne Zweifel auch der Propylenglycol mit demselben Recht als hydroxylirter Normalpropylalkohol, wie als hydroxylirter Pseudopropylalkohol bezeichnet werden kann. Wenn das richtig ist, so wird es wohl gelingen, von dem Glycerin auch zu dem Normalpropylalkohol zu gelangen. Wie die Bildung der Pseudoalkyljodüre aus Erythrit, Mannit u. s. w. von Statten geht, läfst sich aus dem Verhalten des Glycerins gegen Jodwasserstoff nicht ablesen.

---

*) Diese Annalen CXIII, 121.

Ueber die Einwirkung der Monobromessigsäure auf Anilin;

von *C. Michaelson* und *E. Lippmann* *).

Davon ausgehend, dafs die Anissäure sich als Phenylglycolsäure $C_2H_3(C_6H_5)O_3$ betrachten liefse, suchten wir das *Phenylglycocoll* darzustellen, dessen Beschreibung den Gegenstand dieser Mittheilung abgiebt. Man weifs nach Strecker's Versuchen, dafs das gewöhnliche Glycocoll durch salpetrige Säure zu Glycolsäure umgewandelt wird; es ist wahrscheinlich, dafs durch eine analoge Reaction das Phenylglycocoll eine Säure von der Zusammensetzung der Anissäure entstehen läfst :

$$2\,C_8H_9O_2N + N_2O_3 = 2\,N_2 + H_2O + 2\,C_8H_8O_3.$$

Anilin und Monobromessigsäure wirken schon in der Kälte unter starker Wärmeentwickelung auf einander ein. Das Gemische wird fest noch bevor alle Säure hinzugesetzt ist, was eine vollständige Beendigung der Reaction hindert. Es ist besser, 2 Aeq. reines Anilin in wasserfreiem Aether aufzulösen und nach und nach 1 Aeq. Säure zuzusetzen, wobei für Abkühlung zu sorgen ist.

Das Product der Reaction bildet, wenn der Aether abdestillirt worden ist, eine etwas weniges krystallinische gelbe Masse, von welcher ein Theil wiederholt aus Aether umkrystallisirt wurde. Auf diese Art wurde ein in kleinen Prismen krystallisirendes Salz erhalten, welches die Analyse und die Eigenschaften als bromwasserstoffsaures Anilin auswiesen :

	Berechnet f. C_6H_7N, HBr	Gefunden	
Kohlenstoff	41,37	41,04	
Wasserstoff	4,59	4,78	
Stickstoff	8,04	7,92	8,00
Brom	45,97	45,77.	

---

*) Compt. rend. LXI, 739.

Die Leichtlöslichkeit dieses bromwasserstoffsauren Salzes in Wasser bietet ein gutes Mittel, dasselbe von einem anderen zugleich entstehenden Körper, dem Phenylglycocoll, zu trennen. Man löst zu dem Ende das Gemenge der beiden Substanzen in Wasser. Der sich nach hinreichendem Concentriren der Flüssigkeit ausscheidende krystallinische Körper wird zwischen Fliefspapier geprefst und wieder gelöst, und diese Operationen werden mehrmals wiederholt, bis der Körper kein Brom mehr enthält. Die Mutterlaugen enthalten noch eine kleine Menge desselben Körpers, welche man in der Art gewinnen kann, dafs man sie in der Kälte mit Silberoxyd behandelt, welches das bromwasserstoffsaure Anilin zersetzt, das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff von Silber befreit und zur Krystallisation eindampft. Um die Krystalle ganz farblos zu erhalten, mufs man sie noch einmal lösen und die Lösung zu einer gewissen Concentration eindampfen; die Flüssigkeit trübt sich dann und es scheidet sich eine kleine Menge eines Oeles aus, das durch Decantiren zu beseitigen ist.

Die Analysen der Präparate von verschiedenen Darstellungen gaben Zahlen, welche der Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$ entsprechen, wonach die Substanz gewöhnliches Glycocoll ist, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Phenyl C_6H_5 vertreten ist.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	63,57	63,76
Wasserstoff	5,96	6,21
Stickstoff	9,27	9,50.

Dieser neue Körper krystallisirt in kleinen, nicht sehr deutlich ausgebildeten Krystallen. Seine wässerige Lösung röthet Lackmuspapier. Er ist ziemlich löslich in Wasser, weniger löslich in Aether. Sein Schmelzpunkt liegt gegen

110⁰. Die Lösung löst Metalloxyde, wie Silberoxyd, Bleioxyd und Zinkoxyd; bei dem Eindampfen werden diese Verbindungen als amorphe, sehr wenig lösliche Niederschläge (namentlich die mit den beiden letzteren Oxyden) erhalten. Das Silbersalz wird theilweise schon in der Kälte reducirt; erhitzt man die Lösung bis zum Kochen, so überziehen sich die Wandungen des Glases mit einem Spiegel von metallischem Silber.

Die Einwirkung der Monobromessigsäure auf das Anilin läfst also zwei Körper: bromwasserstoffsaures Anilin und Phenylglycocoll, entstehen, was sich durch die folgende Gleichung ausdrücken läfst:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2Br\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + 2 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N, BrH + \left.\begin{matrix} C_2H_2\Theta_2 \\ H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}N.$$

Diese Untersuchung ist in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Ueber die Zusammensetzung des Wiserins;

von Dr. *V. Wartha*,

Assistent am analytischen Laboratorium des eidg. Polytechnikums in Zürich.

Von Herrn Dr. v. Fritsch erhielt ich einen kleinen Krystall jenes seltenen, von Prof. Dr. A. Kenngott zu Ehren des schweizerischen Mineralogen D. F. Wiser benannten Minerals, welches sich am Berge Fibia, südwestlich vom Hospiz des St. Gotthard, ferner im Binnenthale in Ober-Wallis findet. Näheres über jenes tetragonal krystallisirende, mit Zirkon isomorphe Mineral findet sich von Ch. Lardy in den schweiz. Denkschriften, II, 254, von D. F. Wiser im neuen Jahrbuch für Mineralogie, 1842, 217 und 1844, 160,

von Gerhard vom Rath in der Zeitschrift der deutschen geolog. Gesellschaft, 1862, 379, und endlich in dem kürzlich erschienenen Werke „die Minerale der Schweiz“ von Dr. A. Kenngott, S. 196.

Jenen Krystall verwendete ich nun zur qualitativen Untersuchung, und will noch hinzufügen, dafs Wiser in Folge seiner Löthrohrversuche Kieselsäure und Titansäure als wesentliche Bestandtheile angab; eben so fand er das Mineral in Säuren unlöslich, und bestimmte das spec. Gewicht zu 4,643 und die Härte zu 5,0 bis 5,5. Ich fand nun das Mineral vor dem Löthrohre unschmelzbar, schwer löslich in Phosphorsalz; bei Anwendung einer gröfseren Menge des Minerals trübte sich die Perle, aber aufser einer schwachen Eisenreaction konnte ich keine Spur einer blauen oder violetten Färbung erhalten, welche das Vorhandensein von Titansäure angezeigt hätte. Ferner ist das Mineral vollkommen klar löslich in Salz- und Schwefelsäure, welches Verhalten die Gegenwart von Kieselsäure ausschliefst.

Eigenthümlich ist der Umstand, dafs das feingepulverte Mineral, selbst mit überschüssiger concentrirter Salzsäure gekocht, sich gar nicht oder nur sehr schwer löst, während man, wenn das Pulver mit wenig concentrirter Säure kurze Zeit erhitzt wird, beim Verdünnen mit Wasser und nachherigem Kochen eine vollkommen klare Lösung erhält.

Titansäure konnte ich ebenfalls nicht finden, und selbst mit Gallusgerbsäure gelang es mir nicht, auch nur die Spur davon nachzuweisen.

Dagegen fand ich, dafs das Mineral bis zur Weifsglühhitze erhitzt keinen Gewichtsverlust erlitt, nur dafs dadurch das früher sandgelbe bis fleischrothe Pulver einen Stich ins Rosenrothe annahm. Die Reactionen nun, die ich mit jenen Körpern erhielte, stimmten vollkommen mit denen der *Ytter-*

erde überein; da nun aber phosphorsaure Yttererde sich gleich verhält wie Yttererde selbst, so lag die Vermuthung nahe, dafs auch Phosphorsäure zugegen sei, deren Gegenwart ich auch mittelst Natrium nachwies. Die rosenrothe Färbung, die auch die Schmelze mit zweifach-schwefelsaurem Kali zeigte, erkläre ich mir durch die Gegenwart einer kleinen Menge von Erbinerde, die ich jedoch spectralanalytisch nicht nachweisen konnte, da mir zur Herstellung einer concentrirten Lösung das Material fehlte.

Zur quantitativen Untersuchung erhielt ich von Herrn Prof. Dr. A. Kenngott einige Kryställchen, welche ich jedoch von beigemengtem Eisenglanz nicht trennen konnte, und welchem Umstande ich auch das höhere spec. Gewicht zuschreibe, welches ich zu 4,857 fand.

Ich schlofs 0,144 Grm. des feingepulverten Minerals mittelst kohlensauren Natrons auf, löste die Schmelze in Wasser und setzte dabei vorsichtig so viel Essigsäure hinzu, dafs die Lösung noch schwach alkalisch blieb. Den bräunlichgelben Rückstand löste ich in kochender verdünnter Salzsäure, filtrirte von noch unzersetztem Eisenglanz ab, neutralisirte im Filtrat den gröfsten Theil der Säure mit Ammoniak, und fällte siedend mit concentrirter Oxalsäurelösung; der geglühte Niederschlag wog 0,084 Grm., entsprechend 58,33 pC. Yttererde, und hatte eine schwach sandgelbe Farbe. Die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit übersättigte ich nun mit Essigsäure, setzte hierauf Ammoniak im Ueberschufs hinzu, und fällte hierauf die Phosphorsäure in üblicher Weise als Magnesia-Doppelsalz. Ich erhielt 0,079 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, was einem Gehalt von 35,08 pC. Phosphorsäure entspricht.

Die Krystalle enthielten demnach in 100 Th.:

58,33	Yttererde
35,08	Phosphorsäure
6,59	beigemengten Eisenglanz mit Spuren von Titansäure
100,00.	

Berechnen wir nun den Yttererde- und Phosphorsäuregehalt auf 100, und legen bei der Berechnung der Formel

das von Bunsen und Bahr*) gefundene Aequivalentgewicht der Yttererde = 38,85 zu Grunde, so erhalten wir Zahlen, welche genau mit der Formel 3 YO, PO_5 übereinstimmen :

	gefunden	berechnet
Yttererde	62,49	62,14
Phosphorsäure	37,51	37,86
	100,00	100,00.

Zur letzten Feststellung der Identität der von mir im Wiserin gefundenen Erde mit Yttererde, stellte ich das von Bunsen und Bahr beschriebene salpetersaure Salz dar, und fand auch hier vollständige Uebereinstimmung.

Es wäre somit festgestellt, dafs der Wiserin keine selbstständige Mineralspecies ausmacht, sondern identisch ist mit dem von Berzelius analysirten Xenotim oder Ytterspath. Interessant ist das Vorkommen der Yttererde in der Schweiz, was bis jetzt noch nicht beobachtet wurde.

Ueber einen Aether der Wolframsäure;

von *Richard L. Maly***).

Es ist ein ausgebreitetes Bestreben der Chemiker in neuerer Zeit, die Elemente in ihrer inneren Natur entsprechendere Gruppen zu bringen. Die Grundlage hierzu geben die Analogieen in den Typen ihrer Verbindungen, oder, sofern diese abhängig sind von der Quantivalenz der Atome,

*) Diese Annalen CXXXVII, 1.

**) Aus den Sitzungsberichten der K. Academie der Wissenschaften zu Wien mitgetheilt.

der äquivalente Werth dieser selbst. Aber nur dann kann diefs erreicht werden, wenn die Atomgröfsen selbst unzweifelhaft festgestellt sind.

Das Atomgewicht des Wolframs ist durch genaue Versuche von Schneider, Marchand und Dumas nach Reductionen der Wolframsäure zu 92,00 bis 92,06 gefunden worden, unter der Annahme, dafs die Wolframsäure WoO_3 ist. Das Studium der specifischen Wärme verlangt, diese Zahl zu verdoppeln (184,1), weil nur dann das Product in die specifische Wärme des Wolframs innerhalb die gewöhnlichen, die Atomwärmen darstellenden Zahlen fällt.

Mittelst dieses Atomgewichtes deuten sich die beiden anderen Oxyde des Wolframs, die Chloride und Sulfide in einfacher Weise. Nicht so geht es mit den Salzen der Wolframsäure, diese stellen unter Annahme des vorbezeichneten oder verdoppelten Symbols für die Wolframsäure oft die auffallendsten Verbindungsverhältnisse dar; man kommt nach den analytischen Daten auf Salze, die sich durchaus nicht einer einfachen Symbolik fügen. Laurent fand sich dadurch veranlafst, nicht nur zwei, sondern fünf verschiedene Modificationen der Wolframsäure mit wechselnder Sättigungscapacität aufzustellen.

Persoz sucht sich in seiner Arbeit *) dadurch zu helfen, dafs er dem Wolfram ein höheres Atomgewicht, Wo = 153,28 beilegt, welches aus sorgfältigen Analysen der Ammonsalze der Wolframsäure, in welchen er das Verhältnifs des Sauerstoffes in der Säure zu dem in der Basis wie 5 : 1 und wie 10 : 1 fand, abgeleitet wurde. Die Wolframsäure wird danach WoO_5, die Chloride $WoCl_3$ und $WoCl_5$ u. s. w. und die Salze :

*) Étude sur les tungstates et sur l'équivalent du tungstène; Annal. de chim. et de phys. [4], I, 93 (vgl. diese Annalen CXXXII, 30).

1) $WoO_5, MH\Theta + n aq.$
2) $Wo_2O_{10}, MH\Theta + n aq.$,

von denen die erste Formel für die gewöhnlichen, die zweite für die metawolframsauren Salze (die Salze der löslichen Wolframsäure) gilt.

Es ist factisch, dafs in diese Schablonen die von Persoz analysirten Salze und manche andere sehr gut hineinpassen, allein mir scheint defshalb eine Abänderung des Atomgewichtes weder nöthig, noch ungewagt. Das Verhältnifs von Wolfram und Sauerstoff in der Wolframsäure steht unabänderlich fest; denken wir uns also das Atomgewicht des Wolframs $Wo = 153,28$, d. i. $^5/_3$ mal so grofs, als es sonst genommen wird, so wird auch der Sauerstoffgehalt in der Formel $^5/_3$ mal so grofs, und wir haben statt WoO_3 dann $Wo^{5}/_{3}O^{15}/_{3} = WoO_5$, diefs ist aber nichts als ein Polymeres der Wolframsäure, wir dürfen es nur mit 3 multipliciren, um eine Formel zu bekommen, in der kein Bruchtheil von Wo = 92 mehr vorkommt :

$$3\,WoO_5 = 5\,WoO_3.$$

Ich dachte, eine Untersuchung der Eigenschaften des Wolframsäureäthers könnte einigen Aufschlufs geben. Bekanntlich ist die Darstellung eines solchen Aethers bis jetzt nicht gelungen, weder durch Erhitzen von ätherschwefelsauren Salzen mit Wolframsäure-Verbindungen, noch durch die Versuche von Göfsmann *), welcher Jodäthyl auf wolframsaures Silber einwirken liefs.

Es gelingt, einen solchen Aether zu erhalten, durch Einwirkung von Alkohol auf das schöne zinnoberrothe, in flimmernden Nadeln sublimirbare chlorreichere Oxychlorid $WoCl_2O$ (oder $\frac{Wo}{Wo}Cl_4\Theta$) **). Bringt man dieses in starken Alkohol und schüttelt, so löst es sich im ersten Momente

*) Diese Annalen CI, 218.

**) Ueber dessen Darstellung : V. Forcher, Sitzungsberichte der Wiener Academie XLIV, 168.

vollständig klar auf, nach Kurzem erfolgt aber eine Trübung, die sich fort zunehmend zu einem reichlichen weifsen flockigen Niederschlag entwickelt. Eine gröfsere Menge des Oxychlorids wurde auf diese Weise zersetzt, nach 24 Stunden der Niederschlag abfiltrirt und mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaction im Filtrate gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft und über Schwefelsäure war der Niederschlag zu einer harten, spröden, glasglänzenden Masse eingetrocknet.

Eigenschaften. In Wasser, Alkohol und Aether nicht löslich. Am Platinblech erhitzt zersetzt sich der Körper, rufsende Flämmchen blitzen auf, die Masse färbt sich schwarz und läfst nach weiterem Glühen citrongelbe Wolframsäure zurück.

Zur *Analyse* wurde der Körper längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen.

1) 0,6720 Grm. gaben 0,5763 Grm. Wolframsäure.

2) 1,0920 Grm. gaben 0,200 Grm. CO_2 und 0,1605 Grm. H_2O.

Diefs giebt in hundert Theilen :

Wolframsäure	85,76
Kohlenstoff	5,00
Wasserstoff	1,64.

Diese Zusammensetzung stimmt ganz gut mit Persoz's obiger allgemeiner Formel für die metawolframsauren Salze, wenn für H das Radical C_2H_5 eingesetzt wird, wir haben dann einen Metawolframsäure-Aether : $Wo_2O_5\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right. O + H_2O$, welcher verlangt :

Wolframsäure	85,80
Kohlenstoff	5,80
Wasserstoff	1,77.

Es war mir nicht gelungen, zu untersuchen, ob in dem Aether die lösliche Modification der Wolframsäure enthalten ist; durch verdünnte heifse Kalilösung zersetzt er sich zwar sehr leicht unter Bildung eines löslichen Salzes, allein diese Lösung enthielt schon die fällbare Wolframsäure, wie ja

immer durch Einwirkung von Alkalien die lösliche Modification in die unlösliche übergeht.

Die Eigenschaften des Aether's erklären, dafs bei den beiden vor mir versuchten Methoden kein Resultat erhalten wurde, denn die eine setzt die Flüchtigkeit des Aethers, die andere dessen Mischbarkeit mit Jodäthyl voraus, und der Mangel der ersteren Eigenschaft hinderte auch die von mir angestrebte Molecularfeststellung für den Körper.

Graz, im März 1866.

Ueber eine neue Reihe von Kohlenwasserstoffen;

von *C. Schorlemmer.*

Das leichte Steinkohlentheeröl, welches durch Destillation von Cannelkohle bei niederer Temperatur erhalten wird, enthält aufser den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe und der Benzolreihe noch andere Körper, welche durch concentrirte Schwefelsäure angegriffen werden. Unterwirft man das mit der Säure behandelte Oel der Destillation, so verflüchtigen sich die oben erwähnten Kohlenwasserstoffe zuerst, und eine schwarze theerartige Masse, welche ungefähr die Hälfte des angewandten Oeles ausmacht, bleibt im Destillationsgefäfse zurück *). Erhitzt man diesen Theer stärker, so fängt gegen 200° eine dickflüssige, braune, übelriechende Flüssigkeit an überzudestilliren; der Siedepunkt steigt fortwährend bis hoch über 300° und in der Retorte bleibt zuletzt eine schwarze, pechartige Masse zurück. Die ölige Flüssigkeit hinterläfst fortwährend bei der Rectification feste schwarze Rückstände, und nur durch sehr lang fort-

*) Diese Annalen CXXV, 103.

gesetztes Fractioniren über festes Aetzkali und über Natrium gelingt es, Körper von ziemlich constantem Siedepunkte, und welche fast ohne Rückstand zu hinterlassen destilliren, abzuscheiden. Es sind Kohlenwasserstoffe von der Formel $(C_nH_{2n-2})_2$, nämlich :

$$C_{12}H_{20}$$
$$C_{14}H_{24}$$
$$C_{16}H_{28}.$$

I. $C_{12}H_{20}$; Siedepunkt 210°.

Die Analyse ergab :

1) 0,2620 Grm. Substanz gaben 0,8400 Kohlensäure und 0,2900 Wasser.

2) 0,1978 Grm. Substanz gaben 0,6350 Kohlensäure und 0,2195 Wasser.

	Berechnet		Gefunden 1)	Gefunden 2)
C_{12}	144	87,8	87,44	87,55
H_{20}	20	12,2	12,30	12,32
	164	100,0	99,74	99,87.

Bestimmung der Dampfdichte :

Ballon mit Luft	5,547
Temperatur der Luft	17°
Ballon mit Dampf	5,730
Temperatur beim Zuschmelzen . .	250°
Capacität des Ballons	65,0 CC.

Berechnete Dampfdichte	Gefunden
5,68	5,98.

Der Rückstand im Ballon war stark gefärbt, weſshalb die gefundene Zahl zu hoch ist.

II. $C_{14}H_{24}$; Siedepunkt 240°.

Bei der Analyse gaben 0,1070 Grm. Substanz 0,348 Kohlensäure und 0,1195 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	87,5	87,42
H_{24}	24	12,5	12,40
	192	100,0	99,82.

Bestimmung der Dampfdichte :

1)	Ballon mit Luft	3,354
	Temperatur der Luft	10°,5
	Ballon mit Dampf	3,5745
	Temperatur beim Zuschmelzen . .	280°
	Capacität des Ballons	67,6 CC.

2)	Ballon mit Luft	3,286
	Temperatur der Luft	7°
	Ballon mit Dampf	3,4665
	Temperatur beim Zuschmelzen . .	270°
	Capacität des Ballons	55,2 CC.

Berechnete Dampfdichte	Gefunden	
	1)	2)
6,65	7,06	7,02.

Die gefundenen Zahlen weichen auch hier stark von den berechneten ab; es erklärt sich diefs ebenfalls dadurch, dafs die Flüssigkeit sich nicht vollständig ohne Rückstand verflüchtigte; die im Ballon zurückgebliebene war stark gefärbt.

III. $C_{16}H_{28}$; Siedepunkt 280°.

Bei der Analyse ergaben 0,1520 Grm. Substanz 0,4855 Kohlensäure und 0,1740 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	87,27	87,11
H_{28}	28	12,73	12,72
	220	100,00	99,83.

Diese Kohlenwasserstoffe sind ölige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, welche leichter als Wasser sind und einen schwachen aber eigenthümlichen Geruch besitzen, der an den der Wurzeln von Daucus Carota oder Pastinaca sativa erinnert. Da ich dieselben nur in geringer Menge erhalten habe, konnte ich die Reactionen nur unvollständig studiren. Mit Brom verbinden sie sich mit zischendem Geräusche, und wenn die Reaction nicht gemäfsigt wird, tritt Verkohlung der Masse unter Bromwasserstoffentwickelung ein; setzt man aber Brom sehr sorgfältig zu der gut abgekühlten Flüssigkeit, so verbinden sie sich ohne Entwickelung von Bromwasserstoff. Diese Bromide sind farblose schwere Flüssigkeiten, welche sich schon bei gelindem Erwärmen unter Ausscheidung von Kohle und Bromwasserstoff zersetzen. Das aus dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{24}$ erhaltene Bromid wurde mit folgenden Resultaten analysirt :

0,3715 Grm. Substanz gaben 0,3650 Bromsilber und 0,0128 metallisches Silber.

Berechnet für $C_{14}H_{24}Br_2$	Gefunden
45,45 pC. Br	43,7 pC.

Der Unterschied zwischen der berechneten und der gefundenen Menge erklärt sich aus der Unmöglichkeit, die kleine Menge von Bromid, welche mir zu Gebote stand, in vollständig reinem Zustande zu erhalten. — Concentrirte Salpetersäure löst diese Kohlenwasserstoffe unter starker Erhitzung auf; wird diese Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich eine gelbe dickflüssige Nitroverbindung aus, welche schwach, aber eigenthümlich unangenehm riecht. Erwärmt man dieselbe mit Zinn und Salzsäure, so verwandelt sich ein grofser Theil in eine schwarze theerartige Masse; die Lösung enthält eine bedeutende Menge von Chlorammonium und das Chlorid einer organischen Base, welches durch Verdampfen der Lösung im luftverdünnten Raume als roth gefärbte zerfliefsliche Salzmasse erhalten werden kann. Concentrirt man die Lösung an der Luft, so tritt Zersetzung ein, unter Abscheidung einer violetten, in Wasser unlöslichen Substanz. Kalilauge scheidet aus der Lösung des Chlorids eine ölige Base ab, welche sich rasch in eine schwarze theerartige Masse verwandelt. Setzt man zu der concentrirten Lösung Platinchlorid, so bildet sich erst kein Niederschlag, aber nach einigen Minuten scheidet sich ein dunkelvioletter Theer aus. Es gelang mir nicht, Doppelsalze mit Zinnchlorid oder Zinkchlorid zu erhalten.

Erhitzt man diese Kohlenwasserstoffe mit einer concentrirten Lösung von saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, so tritt reichliche Entwickelung von Kohlensäure ein, und eine stark saure Flüssigkeit nebst einer kleinen Menge eines angenehm riechenden Oeles destilliren über, während in der Retorte eine harzartige Substanz zurückbleibt. Da ich keinen der Kohlenwasserstoffe in genügender Menge hatte, um dessen Oxydationsproducte getrennt zu untersuchen, so nahm ich Alles, das was mir übrig geblieben

war sowohl als die zwischenliegenden Destillate und das zwischen 280 und 300° siedende Oel, welches vorher durch wiederholte Rectification über Natrium gereinigt worden war. Das durch Oxydation dieser Oele erhaltene Destillat wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt, wobei die aufschwimmende ölige Schicht ungelöst blieb. Diese neutrale Flüssigkeit riecht angenehm ätherisch und siedet zwischen 200 und 300°. Die Analyse ergab 84,9 pC. C und 11,8 pC. H; die gröfste Menge derselben besteht daher aus nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffen, begleitet von einer geringen Menge einer Sauerstoffverbindung. Die Lösung des Natriumsalzes wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und das Destillat rectificirt. Es roch stark nach Essigsäure, zugleich auch etwas nach Buttersäure. Durch Neutralisation mit kohlensaurem Natrium und Concentriren der Lösung wurden Krystalle erhalten, die sich dem Aussehen und den Reactionen nach als essigsaures Natrium erwiesen; ein Theil des Salzes wurde in das krystallisirte Silbersalz verwandelt und die Menge des Silbers bestimmt.

0,1335 Grm. Substanz gaben 0,0861 Silber.

Berechnet für $C_2H_3AgO_2$	Gefunden
64,67 pC. Ag	64,50 pC.

Die syrupartige Mutterlauge gab mit salpetersaurem Silber ein weifsen Niederschlag, welcher sich beim Kochen unter Aufbrausen und Abscheidung von metallischem Silber zersetzte, wodurch die Gegenwart von Ameisensäure nachgewiesen ist. Die vom ausgeschiedenen Silber heifs abfiltrirte Flüssigkeit schied beim Erkalten kleine warzige Krystalle ab, welche trotz des verschiedenen Aussehens fast reines essigsaures Silber waren.

0,1314 Grm. dieses Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,0841 Silber oder 64,1 pC.

Die Mutterlauge gab nach dem Verdampfen wieder Krystalle von essigsaurem Silber.

0,2196 Grm. gaben 0,1418 Silber oder 64,56 pC.

Die flüchtigen Säuren, welche sich bei der Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe bilden, sind also Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und wahrscheinlich geringe Mengen von kohlenstoffreicheren Säuren.

Die harzige Substanz, welche in der Retorte zurückbleibt, ist eine Säure, welche sich in Kalilauge löst und aus dieser Lösung durch Säuren als eine braune schmierige Masse gefällt wird, welche in Alkohol löslich ist. Die alkoholische Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silber versetzt, wodurch ein weifser flockiger Niederschlag eines Silbersalzes erhalten wurde, welcher sich bald dunkel färbte und zu einer braunen harzartigen Masse austrocknete, welche sich nicht zur Analyse eignete.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Kohlenwasserstoffe wurden durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf unter 120° siedende Steinkohlennaphtha gebildet; ohne Zweifel sind dieselben Polymere der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe C_nH_{2n-2}; die Differenz C_2H_4, welche dieselben zeigen, so wie ihre Oxydationsproducte sprechen dafür. In der That erhält man durch Behandlung der beiden Isomeren C_6H_{10}, Hexoylen und Diallyl, mit Schwefelsäure neben theerartigen Producten polymere Modificationen, welche über 200° sieden und sich den obigen Kohlenwasserstoffen sehr ähnlich verhalten, einen ähnlichen Geruch besitzen und namentlich dieselben Nitroverbindungen bilden; ich habe dieselben noch nicht in hinlänglicher Menge dargestellt, um sie genauer untersuchen zu können. — Die Schwefelsäure, welche zur Reinigung der Naphtha gedient hatte, enthält eine eigenthümliche Substanz in Lösung, welche durch Neutralisation der verdünnten Säure mit kohlensaurem Calcium, Eindampfen der filtrirten Lösung auf dem Wasserbade und Ausziehen des

trockenen Rückstands mit Alkohol isolirt werden kann. Dieselbe bleibt beim Verdampfen der alkoholischen Lösung als eine gelbliche, amorphe, hygroscopische Masse zurück, welche schwach bitter und zusammenziehend schmeckt und welche kalkfrei ist. Ganz derselbe Körper ist in der Schwefelsäure enthalten, mit welcher die Kohlenwasserstoffe C_6H_{10} behandelt wurden.

Der Gefälligkeit des Herrn Young in Bathgate verdanke ich eine gröfsere Menge der flüchtigsten Oele, welche durch Destillation der s. g. Bogheadkohle bei niederer Temperatur erhalten werden; dieselben scheinen nach vorläufigen Versuchen die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} in grofser Menge zu enthalten, und ich bin so eben damit beschäftigt, dieselben daraus zu isoliren; aber auch in gewöhnlicher Steinkohlennaphtha, welche hauptsächlich aus den Benzolkohlenwasserstoffen besteht, konnte ich die der Acetylenreihe nachweisen. Das Oel wurde wiederholt fractionirt und das constant bei 80 bis 82° siedende, der Hauptmasse nach aus Benzol bestehende Product mit Brom versetzt, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwand. Die entstandenen Bromide lassen sich nicht durch fractionirte Destillation vollständig von Benzol befreien, indem sie sich schon unter 100° unter Schwärzung und Entwickelung von Bromwasserstoff zersetzen. Die gröfste Menge des Benzols wurde defshalb bei möglichst niedriger Temperatur entfernt und die im zurückbleibenden Gemenge enthaltenen Bromide mit Natrium zersetzt.

Die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden wieder mit Brom behandelt und dann der Destillation unterworfen; nachdem das Benzol überdestillirt war stieg die Temperatur rasch auf 200° und der Rückstand destillirte zwischen dieser Temperatur und 220°, unter schwacher Entwickelung von Bromwasserstoff.

Bei der Analyse gab diese Flüssigkeit 64,3 pC. Br; dieselbe ist ein Gemisch mehrerer Bromide, wahrscheinlich $C_6H_{12}Br_2$ (berechnet 65,57 pC.), $C_7H_{14}Br_2$ (berechnet 62,02 pC.) und $C_6H_{10}Br_2$ (berechnet 66,11 pC.). Die letztere Verbindung bildet den Hauptbestandtheil; setzt man nämlich einen Ueberschufs von Brom zu, so erwärmt sich die Flüssigkeit und beim Erkalten scheiden sich farblose nadelförmige Krystalle aus, deren Menge einige Tage lang zunimmt, so dafs zuletzt das Ganze in einen Krystallbrei verwandelt ist. Durch Waschen mit kaltem Alkohol, worin die Krystalle wenig löslich sind, lassen sich überschüssiges Brom und die flüssigen Bromide leicht entfernen, und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhält man mehrere Zoll lange blendend weifse Nadeln, welche bei 112° schmelzen und bei 318° (corrigirt) ohne Zersetzung sieden; die Zusammensetzung derselben ist $C_6H_{10}Br_4$, wie aus folgender Brombestimmung hervorgeht:

0,1970 Grm. Substanz gaben 0,3612 Bromsilber und 0,0043 metallisches Silber.

Berechnet für $C_6H_{10}Br_4$	Gefunden
79,60 pC. Br	79,64 pC.

Das durch blofse fractionirte Destillation aus Steinkohlentheer erhaltene Benzol enthält eine ziemlich beträchtliche Menge des Kohlenwasserstoffs C_6H_{10}, welcher wahrscheinlich identisch mit dem von Caventou beschriebenen Hexoylen ist, welches bei 80 bis 85° siedet*); derselbe haftet dem Benzol hartnäckig an und läfst sich weder durch wiederholtes Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, noch durch wiederholtes Gefrierenlassen und Abpressen des flüssigen Theils vollständig entfernen; wohl aber läfst sich diefs thun durch Zusatz einiger Tropfen Brom zu möglichst gereinigtem Benzol,

*) Diese Annalen CXXXV, 125.

Entfernung des Bromüberschusses mit Aetzkali und Rectificiren. So behandeltes Benzol löst sich in rauchender Schwefelsäure fast ohne Färbung und giebt ein beinahe farbloses Nitrobenzol.

Ueber den Boronatrocalcit und seine Analyse;
von *K. Kraut.*

Im CXXXVIII. Bande dieser Annalen, S. 51 ff. findet sich eine Abhandlung über Boronatrocalcit von Dr. G. Lunge, in welcher meine 1862 veröffentlichte Arbeit über denselben Gegenstand (Arch. Pharm. LXII, 25) mehrfach in einer Weise erwähnt ist, welche mich veranlafst, auf ihren Zweck und Inhalt hier zurückzukommen.

Ich bemerke zunächst, dafs Lunge meine Abhandlung nicht im Original gelesen hat, sondern sich mit dem Theile ihres Inhalts begnügte, welchen er in Muspratt's technischer Chemie nach Stohmann's Bearbeitung fand. Es erklärt dieser Umstand denn auch, dafs er nicht davon unterrichtet ist, was zu beweisen oder zu widerlegen ich mir vorgesetzt hatte.

Es waren vor 1862 zahlreiche Analysen des Boronatrocalcits bekannt geworden, deren jede in der Regel zu einer anderen Formel geführt hatte, ja deren mehrere es zweifelhaft liefsen, ob das untersuchte Mineral ein eigenthümliches, oder mit dem zuerst von Hayes und Ulex untersuchten zusammenzuwerfen; ob es ein Gemenge von borsaurem Natron mit borsaurem Kalk, eine Verbindung beider Salze, oder natronfreier borsaurer Kalk sei. Ich habe nun zu zeigen versucht, dafs alle diese Analysen sich auf ein und dasselbe Mineral beziehen, und dafs die abweichenden Resultate ihre

Ursache haben nicht oder nur zum kleinsten Theile in der verschiedenen Zusammensetzung desselben, sondern meist in der abweichenden Behandlung, welcher dasselbe vor der Analyse unterworfen wurde, oder in den verschiedenen Ansichten, welche sich die Analytiker über die als Gemengtheile des Boronatrocalcits vorkommenden Salze gebildet hatten. Ich stützte diese Ansicht auf die Erfahrung, dafs der Boronatrocalcit durch Wasser zerlegt wird, und auf die andere, dafs die im Mineral häufig enthaltene Schwefelsäure bald an Natron und Kalk, bald, ohne Aenderung der äufseren Form des schwefelsauren Salzes, an Kalk allein gebunden ist; und zeigte, dafs die Bestimmung der Sättigungscapacität der mit Borsäure verbundenen Basen, zusammen mit der Untersuchung des möglichst ausgesonderten schwefelsauren Salzes, zur Entscheidung zwischen den vorgeschlagenen Formeln führe. Da ich nun ferner fand, dafs alle mir zugänglichen Proben Boronatrocalcit, aus sechs verschiedenen Bezugsquellen stammend, besonders auch solche, deren Einerleiheit mit den von Reichardt untersuchten zweifellos festgestellt war, und eine andere Probe, höchst wahrscheinlich mit der von Kletzinsky untersuchten identisch, eine mit Haw's Formel übereinstimmende Zusammensetzung besafsen, so habe ich den Schlufs gezogen, es sei bis dahin nur *ein* borsäurehaltiges Mineral als Boronatrocalcit oder Tiza u. s. w. eingeführt, und dieses besitze nach Entfernung der Einschlüsse eine constante Zusammensetzung. Ich habe nicht unerwähnt gelassen, dafs Helbig's Analyse mit meiner Formel unvereinbar, aber derselben einen entscheidenden Werth nicht beilegen können, aufser anderen Gründen defshalb, weil nur eine von Helbig's Natronbestimmungen ein brauchbares Resultat gab.

Lunge's Analyse des Boronatrocalcits bietet nun in so fern etwas Neues, als ihm allein ein kochsalzfreies Mineral

vorlag, während andere sich begnügen mufsten, dasselbe kochsalzhaltig, meist auch schwefelsäurehaltig zu untersuchen. Auch machte er von meiner Weisung Gebrauch, indem er die Sättigungscapacität der mit Borsäure verbundenen Basen bestimmte; es ist hierbei wohl ziemlich gleichgültig, ob dieses in der von mir angegebenen Weise durch Kochen mit Salmiak und Bestimmung des entweichenden Ammoniaks, oder nach der von Marignac, durch Lösen in einer Säure und Zurücktitriren mit Natronlauge, geschieht *). Gerade diese letztere Bestimmung zeigte Lunge nun, dafs in seinem Falle zweifach-borsaure Salze vorlagen, und dafs das Atomverhältnifs von Natron zu Kalk wie 2 : 5 war. Aber völlig unzulässig ist die Art, wie Lunge meine und anderer Chemiker Analysen herbeizieht, um die Unrichtigkeit meiner Formel darzulegen. Er berechnet die niemals bestimmte Borsäure ein Mal aus dem Verlust, ein zweites Mal aus der Menge der Basen, welche übrig bleibt, wenn man die dem Chlor und der Schwefelsäure entsprechenden Basen von der Gesammtmenge abzieht, und findet durch Vergleich beider Zahlen, dafs Rammelsberg sowohl wie ich Formeln aufstellten, welche um mehr als 4 pC. von der erforderlichen Menge Borsäure abweichen **). Helbig's Analyse wird von Lunge

---

*) Da Lunge meiner Weise, die Menge der mit Borsäure verbundenen Basen zu bestimmen, ohne sie versucht zu haben, den Vorwurf geringerer Genauigkeit macht, seine Bestimmungsmethode aber nicht zu controliren für nöthig hielt, so habe ich die Resultate, welche beide liefern, verglichen. Der Boronatrocalcit mit 2,35 pC. Kochsalz, welcher zu meinen früheren Bestimmungen diente und welcher in diesem Zustande aus Salmiak eine 28,78 pC. SO^3 äquivalente Menge Ammoniak austrieb, neutralisirte direct mit Schwefelsäure und Natronlauge behandelt 28,86 pC. SO^3. Ich mufs demnach Lunge's Vorwurf als ungerechtfertigt zurückweisen.

**) Rammelsberg (Pogg. Ann. LXXIII, 303) fand nach Abzug von 3,17 pC. Kochsalz und 0,80 pC. Glauberit die nachstehenden Zahlen, neben welche ich die von mir gefundenen, die nach seiner

als übereinstimmend mit der Formel RO, 2 BO^3 angeführt, immer nach den aus Encyklopädieen geschöpften Angaben; aber liest man die Originalabhandlung, so findet man, dafs Helbig's Boronatrocalcit entweder die merkwürdige Eigenschaft hatte, beim Glühen alles als Kochsalz vorhandene Chlor und noch dazu $1\frac{1}{2}$ pC. Borsäure entweichen zu lassen, oder nicht 32,6, sondern 35,3 pC. Wasser, und demnach statt 46,46 pC. Borsäure 43,61 pC. davon enthielt.

Ich verwahre mich übrigens gegen die Annahme, als hätte ich jemals behauptet, ein durch Wasser zersetzbares Mineral, wie der Boronatrocalcit müsse in der Natur oder im Handel stets mit demselben Kalk- und Natrongehalt vorkommen. Im Gegentheil glaube ich aus dem Umstande, dafs Ulex früher Glauberit, ich selbst dann Gyps im Boronatrocalcit durch die Analyse nachwies, und aus der jetzt ge-

---

und die nach meiner Formel berechneten stelle. Eine von Rammelsberg's Kalkbestimmungen ergab 13,55 pC. CaO, nach Abzug der als Glauberit vorhandenen.

Berechnung nach NaO, 2 CaO, 6 BO^3, 18 HO Rammelsberg		Berechn. nach NaO, 2 CaO, 5 BO^3 15 HO Haw u. Kraut		Gefunden Rammelsberg	Gefunden Kraut 1. Iquique	Gefunden Kraut 2. Afrika
NaO	6,79	NaO	7,82	7,31 [1])	7,72	7,03
2 CaO	12,26	2 CaO	14,12	13,13	14,39	13,45
6 BO^3	45,63	5 BO^3	44,01	43,70	42,48	45,74
18 HO	35,32	15 HO	34,65	35,67	35,51	33,78

[1]) Nämlich 6,67 pC. NaO und 0,83 KO.

Von diesen Analysen sagt Lunge aus, die von Rammelsberg gebe 4,06 pC. BO^3 zu viel für meine Formel, 4,14 pC. zu wenig für RO, 2 BO^3; meine zweite Analyse gebe 4,49 pC. BO^3 zu viel für meine Formel, 3,96 pC. zu wenig für RO, 2 BO^3. Nun fand ich aber, dafs 100 Th. Boronatrocalcit neutralisirten :

Von Iquique	Von Afrika	Von Iquique, andere Sendungen.			
Abzüglich der Beimengen		Einschliefslich der Beimengungen			
29,78-30,29	30,29	28,64	28,78	28,02	28,27 Th. SO^3.

Die Rechnung verlangt für die Formel von

Rammelsberg	Lunge	Haw u. Kraut
26,17	26,29	30,26 Th. SO^3.

machten Beobachtung, dafs eine von Herrn Dr. Lunge erbetene Probe seines „gereinigten" Boronatrocalcits *) neben 6,7 pC. Kochsalz etwa 4,7 pC. schwefelsaures Natron, aber weder Gyps noch Glauberit enthielt, den Schlufs ziehen zu müssen, dafs ursprünglich im Boronatrocalcit Glaubersalz vorkommt, welches sich dann mit dem borsauren Kalk desselben in Glauberit, endlich in Gyps umsetzt. Hierbei wird also das Mineral natronreicher werden, und der Theil des Natrons, welcher keinen Kalk zur Bildung des Doppelsalzes mehr vorfindet, mag mit einem Theil der Borsäure fortgeführt werden, um beim Zusammentreffen mit Kalksalzen wieder Boronatrocalcit zu bilden. Aber nach allen Regeln der Naturwissenschaft wird man annehmen müssen, dafs ein Mineral von der characteristischen Form des Boronatrocalcits auch eine bestimmte Zusammensetzung besitzt, deren nothwendiges Resultat eben diese Form ist.

---

*) 100 Th. des von Lunge mir übersandten Boronatrocalcits neutralisirten (durch Kochen mit Salmiak u. s. w.) 23,27 Th. SO^3, entsprechend 88,54 Th. der borsauren Verbindung mit Zugrundelegung von Lunge's Formel. Ferner wurden gefunden : Wasser 35,96 pC. (von dem in drei Stunden bei 100° 17,60 pC., in 118 Stunden bei 100° 24,17 pC. fortgingen), Kalk 11,24, 11,30 und 11,32 pC., Magnesia 0,13 und 0,17 pC., Natron durch Bestimmung mit Flufssäure 11,61 und 11,65 pC., Chlor 4,08 pC.; die Schwefelsäure wurde erst nach Verbrauch der kleinen mir übersandten Menge Substanz bemerkt; Salpetersäure, Mangan, Sand waren in unbestimmbaren Mengen, Kali war nicht vorhanden. Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung in 100 Th. :

88,54 Th.	Boronatrocalcit mit 11,51 CaO (gefunden, einschliefslich der MgO : 11,57 CaO) und	5,15 NaO
6,72 „	Kochsalz, entsprechend	3,89 „
4,74 „	NaO, SO^3 mit	2,07 „
100,00		11,01 NaO (Gefunden 11,63 pC.).

Ausgegeben den 18. August 1866.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXIX. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen über Isomalsäure;

von Dr. *Hermann Kämmerer.*

Diese lange zurückgehaltenen Mittheilungen mufs ich leider mit dem Geständnisse einleiten, trotz vielfacher Versuche über die Entstehung der Isomalsäure nur negative Angaben darüber geben zu können. Wie schon aus einer vorläufigen Mittheilung *) bekannt ist, fand ich diese Säure in den Niederschlägen, welche sich in dem „Silberbade" des Herrn Hofphotographen Albert in München als Bodensatz abgeschieden hatten, in Form eines sehr characteristischen Silbersalzes. Es lag die Vermuthung nahe, die neue Säure möge durch die oxydirende Einwirkung des salpetersauren Silbers aus einer derjenigen Substanzen entstanden sein, welche dem Silberbade zugesetzt zu werden pflegen. Als solche wurden Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronsäure und Milchzucker bezeichnet. In einer Probe der Mutterlauge, aus welcher sich im Laufe einiger Monate in einer verkorkten Flasche ein grofser, heller, wohlausgebildeter Krystall

*) Journ. f. pract. Chem. LXXXVIII, 321. Vgl. auch über Nichtidentität von Isomalsäure und Diglycolsäure, diese Annalen CXXXI, 372.

von isomalsaurem Silber abgeschieden hatte, vermochte ich von allen diesen Stoffen nur Milchzucker und freie Isomalsäure neben Salpetersäure und salpetersaurem Silber, und zwar in folgenden Gewichtsverhältnissen aufzufinden :

3,8 pC. $AgNO_3$.
1,3 pC. Milchzucker (mittelst der Fehling'schen Probe bestimmt).
1,8 pC. Isomalsäure (als Bleisalz gewogen).
93,1 pC. Wasser mit wenig freier Salpetersäure.

Aufserdem konnte ich mich auch von der Abwesenheit der anderen genannten Substanzen sicher überzeugen, und vermuthete daher zunächst, die Isomalsäure werde durch die oxydirende Einwirkung von Salpetersäure und salpetersaurem Silber auf Milchzucker, etwa nach folgender Gleichung entstanden sein :

$$2 C_6H_{12}O_6 + 3 H_2O = 3 C_4H_6O_5.$$

Directe Versuche, bei denen die Verhältnisse, wie sie das Silberbad in Bezug auf Temperatur und Gehalt der Lösungen bietet, genau eingehalten waren, erwiesen jedoch diese Annahme als eine irrige. — Nachdem ich ermittelt hatte, die Photographen bedienten sich häufig statt des Milchzuckers des Honigs, stellte ich auch mit Fruchtzucker, der aus Honig gewonnen war, und später noch mit Traubenzucker analoge Versuche an, allein ebenfalls ohne Resultat. — Endlich suchte ich unter denselben Bedingungen aus Citronsäure isomalsaures Silber darzustellen *), erhielt aber nur citronsaures Silber, welches jedoch im äufseren Ansehen dem isomalsauren Silber so auffallend glich, dafs ich zweifelhaft wurde, ob meine Säure nicht Citronsäure gewesen sei, eine Täuschung, die um so leichter hätte stattfinden können, als die analytischen Zahlenresultate für Citronsäure

*) Die Entstehung der Isomalsäure aus Citronsäure wäre nach folgender Gleichung möglich : $2 C_6H_8O_7 + H_2O = 3 C_4H_6O_5$.

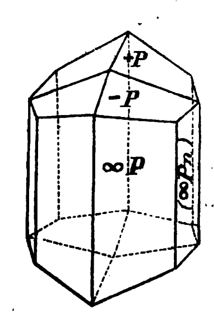
und ihre Salze von denen für Isomalsäure und Isomalate nur sehr wenig verschieden sind. Ein vergleichendes Studium beider Säuren beseitigte indefs jeden Zweifel bezüglich ihrer Verschiedenheit.

Nach meinen mannigfachen Versuchen hege ich nun die sehr gegründete Vermuthung, die Isomalsäure finde sich in dem Safte der Citronen oder der käuflichen Citronsäure, die dem Silberbade zugesetzt zu werden pflegen, in geringen Mengen bereits fertig gebildet vor, und werde durch den langen Gebrauch darin nur accumulirt *). Bei einem Verbrauche von vielen Pfunden Silbernitrats in einer Woche, wie in der grofsartigen Anstalt des Herrn Albert, läfst sich wohl die Ansammlung von ein paar Hundert Grammen isomalsauren Silbers im Jahre auf diese Weise annehmen. Ich war leider nicht in der Lage, mir genügend grofse Mengen Citronsaftes verschaffen zu können, um die Isomalsäure darin aufzusuchen.

Isomalsäure. — Die Säure erhielt ich aus dem fein zerriebenen, in Wasser vertheilten Silbersalze durch Behandeln entweder mit Schwefelwasserstoff, oder mit Salzsäure. Die Zersetzung mit Salzsäure in der Wärme geht rascher und sehr nett, weil sich das Silbersalz in der zuerst frei gewordenen Säure leicht auflöst. Nach dem Filtriren erhält man auf dem Wasserbade zuerst eine zähe, aufschäumende Flüssigkeit, die bei längerem Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure, bei starker Bewegung oft plötzlich durch die ganze Masse entweder strahlig krystallinisch erstarrt, oder in gut ausgebildeten, durchsichtigen, wasserfreien Krystallen

*) Diese Vermuthung schliefst jedoch keineswegs die Möglichkeit aus, dafs die Isomalsäure aus der käuflichen Weinsäure stamme, denn auch diese bildet bekanntlich einen starken Verbrauchsartikel der Photographen.

anschiefst. Herr Prof. Carius hatte die Güte, dieselben zu bestimmen; er bezeichnet sie als monoklinoëdrische Combinationen, ähnlich denen des Augit: ∞P . (∞Pn) . + P . — P. wie die beistehende Figur, also von den complicirteren rhombischen Formen der Citronsäure leicht und sicher zu unterscheiden. Seine Messungen ergaben im Mittel aus je vier Beobachtungen, welche bis zu 45′ differiren, weil die Krystalle nur unvollkommen spiegeln:



∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 104°.
(∞Pn) : (∞Pn) im orthodiagonalen Hauptschnitt = 156°.
+ P : + P = 155° 10′.
— P : — P = 154° 15′.

Herr Prof. Jolly fand bei einer gefälligen Prüfung die concentrirte wässerige Lösung der Säure unwirksam auf den polarisirten Lichtstrahl.

Die Isomalsäure ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich; in feuchter Luft trüben sich die Krystalle bald, ohne zu zerfliefsen. Ihr Schmelzpunkt liegt wie der der Diglycolsäure genau bei 149°, allein sie kann im Gegensatz zu dieser nach dem Schmelzen nicht mehr krystallisirt erhalten werden. Beim Erhitzen auf 160° verhält sie sich wie Citronsäure; sie giebt Wasser aus, welches gleichzeitig mit einem gelblich gefärbten Oele überdestillirt und in der Vorlage nach einiger Zeit mit diesem zu grofsen hellen Tafeln erstarrt, einer zweiten neuen Säure, die ich Pyrisomalsäure nennen und unten weiter besprechen will; wenn die Temperatur bis 200° gestiegen ist, geht wenig mehr, als ein brenzliches, dunkel gefärbtes Oel über, während sich in der Retorte lockere Kohle ausscheidet.

Die Isomalsäure giebt nach dem Neutralisiren mit Baryum- und Bleilösungen weifse, amorphe, auch in kochendem Wasser fast völlig unlösliche Niederschläge, mit Calcium- und Silberlösungen eben solche, die aber bei längerem Erwärmen mit Wasser krystallinisch werden. Sie sind alle in freier Isomalsäure sehr leicht löslich. Kupfer- und Eisenlösungen werden durch sie nicht gefällt; sie verhindert aber nicht die Fällung des Eisenoxydes durch Alkalien, wie die Citronsäure.

Beim Verbrennen mit Kupferoxyd lieferten 0,3309 Grm. der Säure 0,4350 CO_2 und 0,1373 H_2O, übereinstimmend mit der Formel $C_4H_6O_5$ *).

	berechnet		gefunden
C_4	48	35,82	35,84
H_6	6	4,48	4,61
O_5	80	59,70	—
	134	100,00.	

Isomalsaures Ammonium. — Durch Neutralisiren der Isomalsäure mit Ammoniak und Eindampfen auf dem Wasserbade läfst sich kein neutrales Salz erhalten. Es bleibt eine sauer reagirende zähe Flüssigkeit zurück, die nach mehrtägigem Stehen an der Luft zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt, dem sauren isomalsauren Ammonium von der Zusammensetzung $C_4H_5(NH_4)O_5 + 2H_2O$.

Durch eine Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Dumas erhielt ich aus 0,2274 Grm. 13,63 CC. Stickgas bei 4,4° C. und 0,4694 Druck, entsprechend 7,56 pC. N, während die gegebene Formel 7,49 pC. N verlangt.

Dieses Salz schmilzt beim Erhitzen auf 100° und zersetzt sich schon bei geringer Steigerung der Temperatur unter Verkohlung. Die Bildung eines amidartigen Körpers konnte dabei nicht beobachtet werden (diese Versuche sind nur mit wenigen Grammen Materials ausgeführt). Dafs das Asparagin

---

* C = 12; O = 16 u. s. w.

sich von der Isomalsäure werde ableiten lassen, war nach der optischen Untersuchung derselben nicht mehr wahrscheinlich. Die optische Indifferenz der Bernsteinsäure läfst die Vermuthung von Kolbe, das Asparagin möge Amidobernsteinsäure sein und sich aus Brombernsteinsäure darstellen lassen, gleichfalls in hohem Grade zweifelhaft erscheinen. Viel eher liefse sich wohl seine Entstehung bei der Einwirkung eines geeigneten Reductionsmittels auf die optischwirksamen Ammoniumderivate der Weinsäure erwarten.

Das saure isomalsaure Kalium, aus dem neutralen Salze durch Hinzufügen der berechneten Menge Säure dargestellt, erscheint nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade als eine zähe Masse, die nach sehr langem Stehen etwas krystallinisch wird, aber in keinem zur Analyse tauglichen Zustande erhalten werden konnte. Es ist fast in jeder Menge Wasser löslich, aber nicht zerfliefslich.

Das neutrale Kaliumsalz, durch Einwirkung von wässerigem Jodkalium auf das fein zertheilte Silbersalz erhalten, erscheint unter dem Mikroscop in strahlenförmig vereinigten Nadeln krystallisirt. Es ist in Alkohol unlöslich, an der Luft zerfliefst es rasch.

0,9767 Grm. im luftfreien Raume getrocknet gaben 0,6370 ClKa, entsprechend 34,23 pC. Ka. Die Formel $C_4H_4Ka_2O_5 + H_2O$ verlangt 34,33 pC. Ka.

Das neutrale Calciumsalz wurde durch Sättigen der Säure mit Kalkwasser als ein weifser, zuerst amorpher, bei längerem Erhitzen mit Wasser in zugespitzten rhombischen Täfelchen krystallisirender Niederschlag erhalten. Er ist in siedendem wie in kaltem Wasser gleich unlöslich.

1,6544 Grm. hatten nach vierstündigem Erhitzen auf 150° 0,2092 an Gewicht verloren; bei längerem Erhitzen auf 225° zeigte sich keine Gewichtsabnahme mehr. Die Zusammensetzung $C_4H_4Ca_2O_5 + H_2O$ verlangt 12,00 pC. H_2O. Der Versuch ergab 12,65 pC. H_2O.

Isomalsaures Baryum, durch Neutralisiren der Säure mit Barytwasser erhalten, ist ein in kochendem Wasser nur sehr wenig lösliches amorphes Pulver, das sich beim Trocknen etwas gelb färbt.

Isomalsaures Blei ist in Wasser und in Essigsäure vollkommen unlöslich; es konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

Beim Verbrennen mit Kupferoxyd gaben 0,5569 Grm. 0,2832 CO_2 und 0,0547 H_2O.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung $C_4H_4Pb_2O_5$.

	berechnet		gefunden
C_4	48	14,14	13,87
H_4	4	1,18	1,09
Pb_2	207	61,11	—
O_5	80	23,57	—
	339	100,00.	

Das isomalsaure Quecksilberoxydul, durch Vermischen der Lösungen von isomalsaurem Kalium und salpetersaurem Quecksilberoxydul erhalten, erschien weifs, flockig und schwer löslich.

Das neutrale isomalsaure Silber bildete, wie ich es aus dem Atelier des Herrn Albert erhielt, warzenförmig krystallisirte schwere Krusten, die gewöhnlich oberflächlich geschwärzt, häufig aber auch ganz weifs, einmal sogar durchscheinend und opalisirend waren. Es löst sich in verdünnter Salpetersäure, in Ammoniak und freier Isomalsäure sehr leicht auf und scheidet sich beim Neutralisiren der Lösungen zuerst amorph aus, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch, beim Erwärmen sehr rasch. Die Krystalle erscheinen dann unter dem Mikroscope als an den Enden schief zugespitzte Prismen. Durch Kochen mit Wasser oder wässerigem Ammoniak erleidet es keine Veränderung. Das trockene Salz verpufft beim Erhitzen für sich unter sehr lebhaftem Sprühen und hinterläfst reines weifses Silber in feinster Zertheilung.

1. Aus 0,3601 Grm. Substanz erhielt ich 0,2870 ClAg und 0,0075 Ag = 62,07 pC. Ag.
2. Aus 0,5944 Grm. Substanz 0,4803 ClAg und 0,0067 Ag = 61,94 pC. Ag.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben

1. 0,7387 Grm. Substanz 0,3915 CO_2 und 0,0827 H_2O = 14,45 pC. C und 1,24 pC. H.
2. 1,4710 Grm. Substanz 0,7683 CO_2 = 14,24 pC. C und 0,1673 H_2O = 1,26 pC. H.

Diese Zahlen sind der Formel $C_4H_4Ag_2O_5$ entsprechend.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_4	48	13,79	14,45	14,24
H_4	4	1,15	1,24	1,26
Ag_2	216	62,07	62,07	61,94
O_5	80	22,99	—	—
	348	100,00.		

Isomalsaures Aethyl erhielt ich durch Erwärmen von Jodäthyl und isomals. Silber im zugeschmolzenen Rohre auf 100° und Ausziehen des Productes mit Aether nach dem Verjagen des letzteren als eine schwere, zähe, hellgelbe Flüssigkeit von schwachem, aber sehr angenehmem Obstgeruche. Es läfst sich nicht unzersetzt destilliren und bleibt bei — 20° noch flüssig.

Die Analyse gab keine genauen Resultate, da der Aether Spuren von Phosphorsäure aus dem zu seiner Darstellung verwendeten, nicht ganz reinen Jodäthyl aufgenommen hatte; sie ergab aber sehr genau das relative Verhältnifs des Kohlenstoffgehaltes zu dem des Wasserstoffes, und bewies somit, dafs keine Verwechslung mit Citronsäure vorliege.

Beim Erhitzen dieses Aethers mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° entsteht eine *Aethersäure der Isomalsäure*, die nach langem Stehen über Schwefelsäure im luftleeren Raume eine sehr zähe, dunkel gefärbte Masse bildete. Beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100°

im Rohre zerfiel sie in Jodäthyl und Isomalsäure. Durch Erhitzen des Aethers mit weingeistiger Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhielt ich nach dem Verjagen des Alkohols und des überschüssigen Ammoniaks neben etwas kohliger Materie nur saures isomalsaures Ammonium.

Phosphorsuperchlorid wirkt auf isomalsaures Kalium sehr heftig ein; unter beträchtlicher Wärmeentwickelung entsteht *Isofumarylchlorid*, Salzsäure, Chlorkalium und Phosphoroxychlorid :

$$C_4H_4Ka_2O_5 + 3\,PCl_5 = 2\,ClKa + 2\,ClH + 3\,Cl_3PO + C_4H_2O_2Cl_2.$$

Da dieses Chlorid sich nicht unzersetzt destilliren läfst, wurde es nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorides aus der zurückgebliebenen Masse mit Aether ausgezogen und durch Erwärmen von diesem befreit. Es blieb als eine stark braun gefärbte, höchst unangenehm und betäubend riechende Flüssigkeit zurück, die sich nur nach langem Erhitzen mit Wasser vollständig zersetzen liefs, wobei, wie aus dem Fumarylchloride Fumarsäure, eine der Fumarsäure isomere Säure erhalten wurde, die ich *Isofumarsäure* nennen will *).

Diese Säure krystallisirt in harten warzenförmigen, denen der Jodsäure ähnlichen Krystallbündeln, die sich unter dem Mikroscope als aus äufserst dünnen Blättchen oder nadelförmigen schmalen Prismen zusammengesetzt erwiesen.

Die neutrale Lösung der Isofumarsäure giebt mit den Lösungen von Baryum und Blei weifse amorphe Niederschläge, die sich in verdünnter Salpetersäure, Ammoniak und freier Isofumarsäure leicht lösen. Silbernitratlösung wird davon nicht gefällt, aber sehr leicht reducirt.

*) In der citirten vorläufigen Mittheilung nannte ich sie weniger bezeichnend Isomaleïnsäure.

Die Analyse dieser Säure lieferte keine exacten Resultate; sie erwies sich als mit Phosphorsäure verunreinigt und konnte wegen Mangel an Material nicht in gröfserer, zur Reinigung nöthigen Menge dargestellt werden.

Das neutrale isofumarsaure Kalium kann im luftfreien Raume nur sehr schwierig krystallisirt erhalten werden und war zur Analyse nicht tauglich.

Das neutrale Baryumsalz ist ein weifser, in Wasser unlöslicher amorpher Niederschlag.

Er gab beim Behandeln mit Schwefelsäure im Platintiegel von 0,8771 Grm. Substanz 0,8213 Grm. Ba_2SO_4 = 55,06 pC. Ba, während die Formel $C_4H_2Ba_2O_4$ 54,58 pC. Ba verlangt.

Das Kupferoxydsalz erhielt ich durch Neutralisiren der Säure mit Kupferoxydhydrat und Verdampfen auf dem Wasserbade in schmutzig-grünen krystallinischen Rinden, die sich in Wasser sehr leicht lösen und an der Luft rasch zerfliefsen.

Das neutrale isofumarsaure Blei gleicht dem entsprechenden Baryumsalze.

Ich erhielt aus 0,5778 Grm. des Salzes 0,5306 SPb_2O_4 = 63,75 pC. Pb, und aus 0,3902 Grm. Substanz 0,3821 SPb_2O_4 = 64,53 pC. Pb. Die Formel $C_4H_2Pb_2O_4$ verlangt 64,4 pC. Pb.

Das Silbersalz, durch Behandeln der freien Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt, kann im luftfreien Raume in durchsichtigen Rinden krystallisirt erhalten werden. Es ist sehr zerfliefslich und zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser oder für sich sehr leicht unter Ausscheidung von metallischem Silber.

Amidartige Verbindungen konnten durch die Einwirkung von Isofumarylchlorid auf trockenes Ammoniakgas, kohlensaures Ammonium, wässerige und alkoholische Ammoniaklösung nicht erhalten werden, obwohl es auf alle diese Substanzen unter starker Wärmeentwickelung einwirkt.

Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 126° wirkte bei zweitägigen Erhitzen auf 150° nicht auf Isomalsäure ein. Die Identität der zurück erhaltenen Säure und der angewandten wurde durch die charakteristischen physikalischen Eigenschaften, die entscheidenden Reactionen und die Analyse des Bleisalzes erkannt.

Das durch trockene Destillation der Isomalsäure erhaltene Anhydrid der Pyrisomalsäure krystallisirt in der Vorlage nach längerem Stehen zu grofsen farblosen Krystallen von Pyrisomalsäure, die unter dem Mikroscope als lange, vierseitige, strahlig vereinigte rhombische Säulen erschienen, an welchen häufig die stumpfen Längskanten durch zwei Flächen ersetzt sind. Bei sehr langem Stehen an der Luft zerfliefsen die Krystalle wieder, und können dann durch Verdunsten auf dem Wasserbade nicht wieder gewonnen werden, da sie sich mit den Wasserdämpfen vollständig verflüchtigen.

Die Pyrisomalsäure bildet beim Neutralisiren mit Kalkwasser ein fast unlösliches krystallinisches Kalksalz. Durch Sättigen der wässerigen Säurelösung mit Barytwasser entsteht ein gleichfalls sehr schwer lösliches, aber amorphes Baryumsalz. Beim Vermischen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Pyrisomalsäure mit Silbernitratlösung erhält man das Silbersalz in Form einer kleisterähnlichen Masse, die sich beim Kochen mit Wasser unter Silberausscheidung zersetzt. In einer Lösung von essigsaurem Blei erzeugt die Pyrisomalsäure einen zuerst sehr voluminösen Niederschlag, der bei längerem Erwärmen mit Wasser körnig-krystallinisch wird. Ich mufste mich leider wegen Mangel an genügendem Material auf die Analyse dieses mir dazu besonders geeignet erscheinenden Salzes beschränken.

1. 0,4880 Grm. Substanz gaben 0,3982 SPb_2O_4 = 56,32 pC. Pb.

2. 0,6130 Grm. Substanz gaben 0,5045 SPb_2O_4 = 56,23 pC. Pb.

3. 0,4847 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3397 CO_2 = 19,56 pC. C und 0,0666 pC. H_2O = 1,53 pC. H.

4. 0,6940 Grm. Substanz gaben ebenfalls mit Kupferoxyd verbrannt 0,3909 CO_2, die Wasserbestimmung ging verloren.

Aus diesen Zahlen läfst sich für das pyrisomalsaure Blei nur die Formel $C_6H_6Pb_2O_5$ ableiten.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_6	72	19,73	19,56	19,34
H_6	6	1,64	1,53	—
Pb_2	207	56,71	56,32	56,23
O_5	80	21,92	—	—
	365	100,00.		

Die Pyrisomalsäure hätte demnach die Zusammensetzung $C_6H_8O_5$ und entstünde aus zwei Molecülen Isomalsäure, während gleichzeitig Kohlensäure (die unter den Destillationsproducten in reichlicher Menge nachgewiesen wurde), Kohlenoxyd und Wasser austreten, gemäfs folgender Gleichung :

$$2\,C_4H_6O_5 = C_6H_8O_5 + CO_2 + CO + 2\,H_2O.$$

Die Isomalsäure zerfällt also bei der trockenen Destillation nicht analog der Aepfelsäure, sondern ähnlich wie die Weinsäure; die Pyrisomalsäure ist mit dem Anhydrid der Weinsäure (Tartrelsäure) homolog :

$C_4H_4O_5$	$C_5H_6O_5$.	$C_6H_8O_5$
Tartrelsäure.	fehlendes Glied (Oxycitraconsäure).	Pyrisomalsäure.

So erscheint die Pyrisomalsäure als erstes Verbindungsglied zwischen der Gruppe der Weinsäure und der Citronsäuregruppe. Sie bietet aufserdem sehr beachtenswerthe Beziehungen zu den nächststehenden Fruchtsäuren dar, indem sie mit der Sorbinsäure, der Carballylsäure und der Citronsäure eine Reihe bildet, die ich eine „Oxyreihe“ nennen

will, zu welcher in der Familie der Weinsäure eine Parallelreihe existirt, wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

Weinsäurereihe.	*Citronsäurereihe.*
Einbasisch :	Einbasisch :
$C_4H_6O_2$ — Crotonsäure.	$C_6H_8O_2$ — Sorbinsäure.
Zweibasisch :	Zweibasisch :
$C_4H_6O_4$ — Bernsteinsäure.	$C_6H_8O_5$ — Pyrisomalsäure.
Zweibasisch-Dreiatomig :	Dreibasisch :
$C_4H_6O_5$ — Aepfelsäure.	$C_6H_8O_6$ — Carballylsäure.
Zweibasisch-Vieratomig :	Dreibasisch-Vieratomig :
$C_4H_6O_6$ — Weinsäure.	$C_6H_8O_7$ — Citronsäure.

Diese Reihen sind ersichtlich noch lückenhaft, allein die Existenz der Pyrisomalsäure deutet an, dafs auch die drei fehlenden Glieder der Citronsäurereihe existiren können. Die beiden der Sorbinsäure zunächst stehenden Glieder, ihre Mono- und Dioxysäure, $C_6H_8O_3$ und $C_6H_8O_4$, wird man voraussichtlich aus ihren Bromsubstitutionsproducten, wenn es gelingt diese darzustellen, erhalten. Sie finden sich wahrscheinlich auch vorübergehend in dem Safte der reifenden Vogelbeeren, der im unreifen Zustande vorzüglich Sorbinsäure, in der Reife dagegen Citron- und Aepfelsäure, aber keine Sorbinsäure mehr enthält. Die Darstellung des letzten noch fehlenden Gliedes der Citronsäurereihe, $C_6H_8O_8$ (Oxycitronsäure), läfst sich aus der noch nicht bekannten, aber sehr wahrscheinlich darstellbaren Dibromcarballylsäure erwarten. Ich will hier bemerken, dafs ich vergebens versuchte eines der niederen Glieder der Citronsäurereihe aus Citronsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure zu gewinnen. Die Citronsäure wird dabei theils in Aconitsäure, hauptsächlich aber unter Bildung beträchtlicher Mengen von Kohlensäure in Citraconsäure übergeführt.

Eine dritte Oxyreihe findet sich in der Familie der Brenzweinsäure.

Einbasisch :

$C_5H_8O_2$ — Angelicasäure.

Zweibasisch :

$C_5H_8O_4$ { Lipinsäure.
Brenzweinsäure.

Zweibasisch-(?)atomig :

$C_5H_8O_5$ { Citramalsäure von Carius.
Oxypyroweinsäure von Simpson.

Zweibasisch-Vier(?)atomig :

$C_5H_8O_6$ { Citraweinsäure von Carius.
Homoweinsäure von Kekulé.
Glycoläpfelsäure von Löwig.

Die dieser Reihe angehörige Brenzweinsäure enthält gerade die Elemente von CO_2 weniger als die Carballylsäure; sie ist schon durch ihre von Kekulé gelehrte Entstehung aus Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure mit der Familie der Citronsäure, in welche die Carballylsäure zählt, genetisch verknüpft.

Es existiren ferner noch zwei entsprechende Oxyreihen von Anhydriden in den beiden Familien der Citronsäure und der Weinsäure :

	$C_6H_6O_4$ *)
$C_4H_4O_3$ — Bernsteinsäureanhydrid.	$C_6H_6O_5$ — Carballylsäureanhydrid.
$C_4H_4O_4$ — Maleïnsäure.	$C_6H_6O_6$ — Aconitsäure.
$C_4H_4O_5$ — Tartrelsäure.	$C_6H_6O_7$ — Anhydrid der noch unbekannten Oxycitronsäure.

Aus der Betrachtung der mitgetheilten Oxyreihen scheint hervorzugehen, dafs allgemein die Säuren von der Zusammensetzung :

$$C_nH_{n+2}O_2 \text{ bis } C_nH_{n+2}O_{n+2} \text{ oder}$$
$$C_nH_{n+3}O_2 \text{ bis } C_nH_{n+3}O_{n+3}$$

---

*) Das zweite Chlorsubstitutionsproduct des Moleculs $C_6H_6O_4$, $C_6H_4Cl_2O_4$ ist von Liès-Bodart (diese Annalen C, 327) als zweibasische Säure durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schleimsäure erhalten worden.

existiren oder doch zu existiren vermögen, der Sauerstoffgehalt sich jedoch nicht über das in den letzten Formeln ausgedrückte Verhältnifs steigern, denselben vielmehr in einigen Fällen nicht erreichen könne (in der Reihe der Anhydride).

Die niedersten Glieder dieser Reihen mit 1 Aeq. O scheinen keine Säuren, sondern Aldehyde zu sein, wie das Angelicaaldehyd, C_5H_8O.

Die hier aufgestellten Reihen lassen sich nicht unpassend mit den Reihen vergleichen, welche nach aufsteigendem Sauerstoffgehalte geordnet die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, Chlors, Jods und Phosphors bilden. So besitzt auch das Stickoxyd einen aldehydartigen Character, indem es sich mit schwefligsauren Alkalien verbindet, wie die organischen Aldehyde.

Die Glieder der Meconsäuregruppe zählen unstreitig auch zu den eigentlichen Fruchtsäuren, ihre Zersetzungsproducte mit Kali und Salpetersäure sind wesentlich dieselben, wie die aller übrigen Fruchtsäuren. Die Comensäure, $C_6H_4O_5$, enthält die Elemente von H_2O weniger, als die Aconitsäure, und könnte wahrscheinlich durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat indirect in eine Säure von der Zusammensetzung der Aconitsäure verwandelt werden.

Die Pyromeconsäure steht in derselben Beziehung zu den Pyrosäuren der Aconitsäure, und an dieser die schöne Reaction von Carius zu versuchen, wäre wegen der sich in diesem Falle darbietenden Isomerieen von ganz besonderem Interesse.

$$\underbrace{C_5H_4O_3}_{\text{Pyromeconsäure.}} + H_2O = \underbrace{C_5H_6O_4}_{\left.\begin{array}{l}\text{Itacon}\\ \text{Citracon}\\ \text{Mesacon}\end{array}\right\}\text{säure.}}$$

$$\underbrace{C_6H_4O_5}_{\text{Comensäure.}} + H_2O = \underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Aconitsäure.}}$$

Die von Kekulé entdeckte Aconsäure erscheint als Oxysäure der Pyromeconsäure.

$$\underbrace{C_5H_4O_3}_{\text{Pyromeconsäure.}} \qquad \underbrace{C_5H_4O_4}_{\text{Aconsäure.}}$$

Ueber die Einwirkung der Hitze auf einige Kohlenwasserstoffe;

von *M. Berthelot* *).

In dem Verfolg meiner Untersuchungen dazu geführt, die Einwirkung der Hitze auf das Acetylen zu beobachten, habe ich nicht ohne Erstaunen wahrgenommen, dafs dieser Kohlenwasserstoff in der Hitze äufserst leicht zersetzt wird, was mit der aufserordentlichen Beständigkeit scheinbar in Widerspruch steht, die durch die Bedingungen der Synthese des Acetylens und durch die so zu sagen ganz allgemeine Bildung desselben gerade unter dem Einflufs der Hitze bezeugt wird. Die Erklärung dieser paradoxen Erscheinung kann gefunden werden, wenn man näher untersucht, wie die Hitze auf das Acetylen und verschiedene andere Kohlenwasserstoffe, im reinen Zustand oder unter einander gemischt, oder mit gewissen fremdartigen Körpern in Berührung gebracht, einwirkt.

---

*) Compt. rend. LXII, 905 u. 947.

I. Einwirkung der Hitze auf das Acetylen.

1) Erhitzt man reines Acetylen in einer gekrümmten Glasglocke über Quecksilber bis zu der Temperatur des Erweichens des Glases, so nimmt sein Volum allmälig ab. Zugleich zeigen sich theerartige Producte. Erhitzt man nicht stärker, und nicht länger als einige Minuten, so ist die Umwandlung kaum merklich. Aber erhitzt man stärker und anhaltend, so tritt sie fast vollständig ein. Nach einer halben Stunde war das Volum auf ein Fünftheil des ursprünglichen verringert; 97 pC. des angewendeten Acetylens waren verschwunden; der gasförmige Rückstand bestand aus Wasserstoff, welches 3 pC. unverändert gebliebenes Acetylen, 2 pC. Aethylen und ein wenig Aethylenwasserstoff enthielt.

Fast die ganze Menge der Elemente des Acetylens findet sich in den flüssigen und fixen Zersetzungsproducten wieder. Es bestehen dieselben hauptsächlich aus zwei Kohlenwasserstoffen: einem flüchtigen, welcher die Eigenschaften und Reactionen des Styrols zeigt, so viel die Untersuchung der kleinen Mengen flüssiger Substanzen erkennen liefs, welche durch die Umwandlung eines beträchtlichen Gasvolums erhalten wurden; und einem anderen fast fixen, harzartigen, welcher Metastyrol zu sein scheint. Das Styrol $C_{16}H_8$ ist, wie ich schon früher hervorhob, mit dem Acetylen polymer, $C_{16}H_8 = 4\,C_4H_2$. — Noch ist anzugeben, dafs eine Spur Naphtalin und etwas Kohle auftreten, im Zusammenhang mit dem freien Wasserstoff, welcher den gasförmigen Rückstand ausmacht.

2) Die Umwandlung des Acetylens geht in ganz verschiedener Art vor sich, je nachdem das Acetylen für sich oder in Berührung mit anderen Körpern erhitzt wird. Bei Gegenwart von Kohle (unter Quecksilber abgelöschter Coakskohle) ist das Verschwinden des Acetylens nach meinen

Versuchen nahezu eben so rasch, aber fast aller Wasserstoff entwickelt sich im freien Zustande, d. h. der Kohlenwasserstoff spaltet sich vorzugsweise in seine Elemente. Dieser Einflufs der Kohle ist um so merkwürdiger, da die Anwesenheit dieses Körpers fast bei allen den bei hohen Temperaturen stattfindenden Reactionen unvermeidlich ist, bei welchen das Acetylen entsteht.

3) Unter den sogenannten eigentlichen Metallen, welche ich untersucht habe, übt das Eisen den bemerkenswerthesten Einflufs aus. Es bedingt die vollständige Zerstörung des Acetylens, bei niedrigerer Temperatur und innerhalb kürzerer Zeit, als wenn das Gas nicht zusammen mit Eisen erhitzt wird. Dabei resultiren einerseits Kohle und Wasserstoffgas, dessen Volum nahezu die Hälfte von dem des ursprünglich angewendeten Acetylens ist, und andererseits brenzliche Kohlenwasserstoffe, welche von denen, die das Acetylen für sich bei dem Erhitzen giebt, verschieden sind. Nach der Menge des auf dem Eisen ausgeschiedenen Kohlenstoffs müssen diese Kohlenwasserstoffe reicher an Wasserstoff sein, als das Acetylen und die mit ihm polymeren Körper.

4) Ist das Acetylen mit einem gleichen Volum Stickgas oder Kohlenoxydgas oder Sumpfgas oder Aethylenwasserstoffgas gemischt, so erleidet es die Umwandlung etwas langsamer, als wenn es rein ist, ohne dafs es übrigens dann besondere Erscheinungen hervorzubringen scheint *). In

---

*) Das Formen, ebenso eine Viertelstunde lang in einer gekrümmten Glasglocke erhitzt, widersteht fast vollständig; es bildet sich nur eine Spur Acetylen. Ich erinnere daran, dafs es bei höherer Temperatur Acetylen, Naphtalin und theerartige Kohlenwasserstoffe bildet. Das Naphtalin ergab nach einstündigem Erhitzen in einer solchen Glocke kein Anzeichen einer Zersetzung. Das Benzin ergab ein schwaches Anzeichen einer Zersetzung unter Gasentwickelung; durch eine lebhaft rothglühende Porcellanröhre

allen diesen Fällen ist die Menge des umgewandelten Gases nahezu der Dauer der Erhitzung proportional.

5) Ist das Acetylen mit einem gleichen Volum Wasserstoff gemischt, so wandelt es sich eben so um, d. h. etwas langsamer als wenn es ganz rein wäre. Aufserdem bildet sich viel mehr Aethylen, wie wenn der Wasserstoff bei dieser Temperatur mit dem Acetylen in Verbindung träte ($C_4H_2 + H_2 = C_4H_4$). — Nach einer halben Stunde waren von 100 Th. Acetylen 52 Th. verschwunden; 12 Th. Aethylen hatten sich gebildet; 6 Th. Wasserstoff waren verschwunden. Es scheint also, dafs ein Theil dieses Aethylens von einer directen Fixirung des freien Wasserstoffs herrührte, während ein anderer sich unmittelbar aus dem Acetylen ableitete. Ich werde auf diese Thatsachen zurückkommen, und eben so auf die noch entscheidenderen Reactionen, welche zwischen dem Acetylen- und dem Aethylen, dem Benzin u. a. statt haben.

6) Ich erinnere schliefslich noch an meine Beobachtungen bezüglich der Condensation, welche das freie Acetylen bei 250° unter dem Einflusse des Chlorzinks erleidet *), und bezüglich der wahrscheinlichen Condensationen des Acetylens im Entstehungszustand, wenn es aus dreifach-gebromtem Formen, C_2HBr_3, Alkoholdampf oder Essigsäuredampf gebildet wird; ich habe nämlich durch diese Condensationen die Entstehung des Benzins, $C_{12}H_6$, erklärt, welches wirklich aus diesen verschiedenen Verbindungen Ursprung nimmt **).

Betrachten wir die hier mitgetheilten Thatsachen im Ganzen, so ergiebt sich, dafs die Umwandlung des Acetylens

---

geleitet, wird dieser Körper theilweise unter Bildung eines krystallinischen Kohlenwasserstoffs zersetzt.

*) Leçons sur les méthodes générales de synthèse, Paris 1864, p. 307.

**) Daselbst p. 309 u. 315.

durch Hitze nicht den Dissociations-Erscheinungen vergleichbar ist; sie beruht nicht auf einer Aufhebung der Verwandtschaft, welche den Kohlenstoff und den Wasserstoff vereinigt sein läfst, sondern sie wird nach einem ganz verschiedenen Mechanismus bewirkt, welcher mit der grofsen Beständigkeit des Acetylens keineswegs unverträglich ist. Was die Hitze hier bewirkt, ist nicht eine Zersetzung; es ist im Gegentheil die Bildung einer Verbindung höherer Ordnung, welche auf der gegenseitigen Vereinigung mehrerer Molecule Acetylen beruht. Auf demselben Mechanismus scheint mir eine grofse Zahl von Reactionen, die in hoher Temperatur vor sich gehen, zu beruhen, wenn er auch selten sich so deutlich zeigt, wie bei dem Acetylen.

Wenn man die in solcher Art condensirten Körper einer viel höheren Temperatur aussetzt, so gehen sie bald wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurück, bald erleiden sie von sich aus neue Condensationen, Umwandlungen und Zersetzungen, ohne wiederum durch den Anfangszustand hindurch zu gehen, weil die Art von Arbeiten, die zur Hervorbringung dieses Zustandes geleistet werden müssen, nicht mit Nothwendigkeit vor sich geht. So z. B. giebt das Styrol (aus Storax), wenn es durch eine zu lebhaftem Rothglühen erhitzte Porcellanröhre geleitet wird, einerseits wieder Acetylen in merklicher Menge, andererseits Kohle, Wasserstoff, unzersetztes Styrol, endlich Naphtalin und die theerartigen Kohlenwasserstoffe, welche bei so vielen Zersetzungen auftreten.

Aber auf das Acetylen zurückzukommen. Die Neigung dieses Körpers, eine Reihe polymerer Kohlenwasserstoffe entstehen zu lassen, scheint mir nur eine natürliche Folge seiner Zusammensetzung zu sein. Eben so, wie dieser Fundamental-Kohlenwasserstoff 4 oder 8 Vol. Wasserstoff oder Wasserstoffsäure, H_2 und $2H_2$, HJ und 2HJ aufnehmen kann, kann er auch sich mit den Kohlenwasserstoffen im Allge-

meinen verbinden, wie ich in dem dritten Theile dieser Abhandlung darthun werde, und namentlich, wie ich es jetzt festgestellt habe, mit einem Kohlenwasserstoff von einer der seinigen gleichen Zusammensetzung. Dieses Resultat leitet sich als Folgerung aus der allgemeinen Theorie der polymeren Körper ab, welche ich bereits zu wiederholten Malen entwickelt habe.

II. Einwirkung der Hitze auf das Aethylen und den Aethylenwasserstoff.

Die Einwirkung der Hitze auf das Aethylen und den Aethylenwasserstoff, wenn diese Gase rein oder wenn sie mit Wasserstoff gemischt sind, kann als typisch betrachtet werden.

1) Das Aethylen C_4H_4 ist etwas weniger beständig als das Sumpfgas. Bei einstündigem Erhitzen in einer gekrümmten Glocke bis zum Erweichen des Glases wurden nur 13 pC. Aethylen zersetzt, unter Bildung einer beträchtlichen Menge Aethylenwasserstoff und einiger Spuren theerartiger Kohlenwasserstoffe und von Acetylen.

2) Umgekehrt erleidet der Aethylenwasserstoff C_4H_6 die entgegengesetzte Zersetzung. Er widersteht etwas weniger als das Aethylen und nimmt ein wenig an Volum zu, unter Bildung von Spuren theerartiger Kohlenwasserstoffe. Nach einer Stunde sind 13 pC. zu Aethylen umgewandelt. Das Aethylen entsteht auch (zugleich mit etwas Kohlensäure) bei dem Erhitzen des Aethylenwasserstoffs in einer gekrümmten Glasglocke mit einem Gemische von Bleioxyd und Kupferoxyd.

3) Diese Gegenseitigkeit der Zersetzung bei den vorhergehenden Kohlenwasserstoffen hat mich veranlafst, die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Aethylen zu untersuchen. Wenn ein Gemische der beiden Gase nach gleichen Volumen eine Stunde lang in der angegebenen Weise erhitzt wird,



so ist von dem Aethylen eine viel gröfsere Menge verschwunden, als wenn es allein zu dem Versuche angewendet worden wäre; 51 pC. sind verschwunden, und die Volumverminderung des Gases ist genau gleich der des verschwundenen Aethylens. Das letztere Gas findet sich gröfstentheils durch Aethylenwasserstoff ersetzt. Mit anderen Worten: Das Aethylen vereinigt sich ungefähr bei beginnender Rothglühhitze direct mit dem Wasserstoff, $C_4H_4 + H_2 = C_4H_6$; und diese Reaction scheint mir der Typus einer Menge anderer zu sein, welche unter den Bedingungen der trockenen Destillation vor sich gehen.

Wiederum gegenseitig spaltet sich der Aethylenwasserstoff bei dieser Temperatur zu Wasserstoff und Aethylen.

So stellt sich zwischen diesen drei Gasen: Aethylen C_4H_4, Wasserstoff H_2 und Aethylenwasserstoff C_4H_6 ungefähr bei beginnender Rothglühhitze ein gewisses Gleichgewicht her, welches von ihren relativen Mengen abhängt und welches den Dissociations-Erscheinungen vergleichbar ist. Die Existenz eines solchen Gleichgewichtes, zwischen reinem Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen, war noch nicht durch den Versuch nachgewiesen worden; es scheint mir eine wesentliche Rolle bei allen den Reactionen organischer Körper zu spielen, die ungefähr bei der Rothglühhitze vor sich gehen.

III. Einwirkung der Hitze auf gemischte Kohlenwasserstoffe.

Die von mir über die allgemeinen Ursachen der Condensation des Acetylens zu polymeren Kohlenwasserstoffen dargelegte Theorie: dafs diese Condensation auf der Verbindung des Acetylens mit sich selbst beruhe, führt zu Versuchen über die Einwirkung des Acetylens auf andere Kohlenwasserstoffe und namentlich auf die unvollständigen Kohlenwasserstoffe, d. h. diejenigen, welche für sich auch

freien oder im Entstehungszustand befindlichen Wasserstoff fixiren können.

1) Wenn man gleiche Volume Acetylen und Aethylen in einer gekrümmten Glasglocke bis zum Erweichen des Glases erhitzt, so verschwinden beide Gase gleichzeitig. Nach einer halben Stunde waren 66 pC. Acetylen und gleichzeitig 66 pC. Aethylen, also gleiche Volume der beiden Gase, verschwunden. Hierbei entstehen verschiedene Kohlenwasserstoffe. Das hauptsächlichste Product ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, für deren Dampf die eudiometrische Analyse Zahlen ergab, welche der Formel C_8H_6 nahe entsprechen; das ist die Formel des Productes der Vereinigung von Acetylen und Aethylen nach gleichen Volumen unter Verdichtung auf die Hälfte des ursprünglichen Volums:

$$C_4H_4 + C_4H_2 = C_8H_6,$$

vergleichbar der Vereinigung

$$C_4H_4 + H_2 = C_4H_6.$$

Dieser Dampf ist identisch oder isomer mit dem Crotonylen. Brom und Schwefelsäurehydrat absorbiren ihn sogleich aus dem Gemische mit anderen Gasen; aber er ist nur wenig löslich in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung.

2) Wird Acetylen in ganz derselben Weise mit Benzin erhitzt, so verschwindet es rascher, als wenn es für sich allein dem Versuch unterworfen würde. Der gasförmige Rückstand beträgt kaum ein Fünftheil des ursprünglichen Gasvolums; er besteht aus Wasserstoff mit etwas Aethylen und Aethylenwassersoff. Aber der gröfsere Theil der Elemente des Acetylens bleibt mit dem Benzin vereinigt. Bei freiwilligem Verdunsten des letzteren bleibt ein in feinen Nadeln krystallisirter Kohlenwasserstoff im reinen Zustande zurück, welcher mir von allen bisher bekannten Verbindungen verschieden zu sein schien.

Das Naphtalin wirkt auf das Acetylen noch rascher ein als das Benzin. In weniger als 10 Minuten war das Acetylen fast ganz verschwunden. Die gasförmigen Rückstände waren nahezu dieselben, wie eben angegeben.

Endlich giebt auch das Aethylen bei zweistündigem Erhitzen mit Benzin Anzeichen von Verbindung. Aber ich will jetzt nicht auf diese letzteren Resultate weiter eingehen.

Die hier dargelegten Thatsachen scheinen mir zu beweisen, dafs das Acetylen die Eigenschaft besitzt, bei der Temperatur des beginnenden Rothglühens direct auf eine grofse Zahl von Kohlenwasserstoffen einzuwirken. Diese Eigenschaft, welche es mit dem Wasserstoff und ohne Zweifel mit vielen anderen Körpern theilt, wirft ein unerwartetes Licht auf die Untersuchung der trockenen Destillation und der bei hohen Temperaturen vor sich gehenden Reactionen. Sie eröffnet der Synthese einen ganz neuen Weg, indem sie zeigt, dafs die wasserstoffhaltigen Körper *durch directe Affinität*, bei einer Temperatur, welche ich auf 600 bis 700° schätze, auf einander einwirken können. Die hauptsächlichste Bedingung, auf welche es bei diesen Reactionen ankommt, ist die Mitwirkung der Zeit, wie ich schon so oft hervorgehoben habe. Die einfachsten Kohlenwasserstoffe und namentlich das Acetylen können bei hoher Temperatur nur während einer wenig beträchtlichen Zeit neben einander bestehen; sie wirken langsam auf einander ein und lassen Verbindungen und condensirte Producte entstehen, wenn sie nicht durch rasche Erkaltung auf eine so niedrige Temperatur gebracht werden, dafs ihre gegenseitigen Verwandtschaftskräfte sich nicht mehr äufsern.

Die meisten Kohlenwasserstoffe werden ohne Zweifel auf diese Art durch directe Synthesen hervorgebracht werden können, ebenso wie die homologen Kohlenwasserstoffe $(C_2H_2)_n$ durch indirecte Synthesen dargestellt worden sind, nämlich

unter Umständen, wo der Entstehungszustand mitwirkte, und wobei das Formen der Ausgangspunkt war, welches selbst sich in regelmäfsiger Weise, nach meinen Versuchen *), von der Ameisensäure ableitet.

Unter diesem Gesichtspunkte verdienen die durch die Condensation des Acetylens erhaltenen Producte eine ganz besondere Beachtung. Versuche, an welche ich bereits erinnert habe, und namentlich die Bildung des Benzins $C_{12}H_6 = 3\,C_4H_2 = 3(C_2H)_2$ mittelst Kupfer und dreifach-gebromten Formens $(C_2H)Br_3$, hatten mich schon dahin geführt, das Benzin als durch die Vereinigung von 3 Moleculen Acetylen hervorgebracht anzusehen; es wurde oben gezeigt, dafs, wie es scheint, dieselbe Entstehungsweise auch dem Styrol beigelegt werden kann. Das Acetylen wäre also der eigentliche Erzeuger der aromatischen Reihen. Stellen wir die Reihenfolge der Kohlenwasserstoffe $(C_2H_2)_{n'}$, von welchen sich die eigentlich so genannten fetten Säuren ableiten, neben die Reihenfolge der Kohlenwasserstoffe $(C_2H)_{2n'}$, von welchen sich die aromatischen Säuren ableiten :

Erstes Glied (unbekannt)	C_2H_2	Acetylen $(C_2H)_2$ =	C_4H_2
Aethylen	$(C_2H_2)_2$	Fumaren (unbekannt) .	$(C_4H_2)_2$
Propylen	$(C_2H_2)_3$	Benzin	$(C_4H_2)_3$
Butylen	$(C_2H_2)_4$	Styrol	$(C_4H_2)_4$
Amylen	$(C_2H_2)_5$	Naphtalinwasserstoff .	$(C_4H_2)_5$
Caproylen	$(C_2H_2)_6$	Diphenylwasserstoff .	$(C_4H_2)_6$
Oenanthylen	$(C_2H_2)_7$	Benzyl	$(C_4H_2)_7$
Caprylen	$(C_2H_2)_8$	Retinolen	$(C_4H_2)_8$

Ich habe bereits experimental gezeigt, dafs die ganze erste Reihe durch Condensation des ersten Gliedes derselben erhalten werden kann, unter Umständen wo der Entstehungszustand mitwirkt; ich hoffe auch in bestimmter Weise zeigen zu können, dafs die Glieder der zweiten Reihe in ähnlicher

*) Vgl. Leçons sur les méthodes générales de synthèse, p. 156 u. 343.

Weise durch die Condensation des Acetylens, im freien Zustand oder im Entstehungszustande desselben, hervorgebracht werden können.

Das Ganze der von mir erhaltenen Resultate geht also darauf hinaus, experimental festzustellen, dafs zwei Fundamental-Kohlenwasserstoffe, die einfachsten von allen, C_2H_2 und $(C_2H)_2$, durch ihre successiven Condensationen und Verbindungen, unter sich und mit Wasserstoff, im freien Zustand und im Entstehungszustand, alle anderen Kohlenwasserstoffe entstehen lassen.

Ueber einige Zersetzungen des Chloräthyls;

von *Lothar Meyer.*

Durch Kekulé's Entdeckung der vierfachen Sättigungscapacität des Kohlenstoffatomes *) ist die Erforschung der zahlreichen Isomerieen der organischen Verbindungen zu einer sehr bestimmten, wohl definirbaren Aufgabe geworden. Aus der Erkenntnifs des vierfachen stöchiometrischen Werthes des Kohlenstoffatomes folgte unmittelbar die Einsicht in die kettenförmige Gliederung der Atomgruppen und somit die Frage nach der Reihenfolge der Glieder in der Kette. Den Grund und das Wesen einer Isomerie erkennen heifst jetzt so viel, als die verschiedene Ordnung der Atome in den isomeren Verbindungen feststellen.

Dieses Problem ist verhältnifsmäfsig einfach für solche Verbindungen, welche aufser Kohlenstoff nur *ein*werthige Elemente enthalten. Unter diesen können die Verbindungen eines einzigen Kohlenstoffatomes keine Isomerie zeigen, es

---

*) Diese Annalen 1857, Bd. CIV, S. 133.

sei denn, dafs die vier Affinitäten eines und desselben Kohlenstoffatomes unter sich nicht gleichwerthig wären, eine Annahme, welche für jetzt nicht gerechtfertigt erscheint *).

Die Verbindungen aber, welche je zwei Atome Kohlenstoff mit einwerthigen Elementen bilden, zeigen schon zahlreiche Fälle von Isomerie, da jedes neu hinzutretende Atom entweder mit dem einen oder mit dem anderen Kohlenstoffatome sich verbinden kann. Die Anzahl der möglichen Isomerieen läfst sich mit Hülfe der Combinationsrechnung leicht bestimmen. Sie ist um so gröfser, je mehr verschiedene chemische Elemente in die Verbindung eingehen.

Zwei mit einander verbundene Atome Kohlenstoff brauchen zur Sättigung ihrer übrigen Affinitäten 6 einwerthige Atome. Sind diese sechs Atome unter sich gleich, d. h. sind alle Atome eines und desselben chemischen Elementes, so kommt keine Isomerie vor; sind sie von zweierlei Art, so kann es nur je zwei und nicht mehr isomere Verbindungen einer und derselben procentigen Zusammensetzung geben **). Mit der Verschiedenheit der in die Verbindung eintretenden

*) Ich habe früher („Die modernen Theorieen der Chemie", 1864, S. 113) die Annahme einer Verschiedenheit der vier Affinitäten des Kohlenstoffes für nothwendig gehalten, weil nur durch sie die a. a. O. besprochenen Beobachtungen erklärbar wurden. Seit aber Schorlemmer (diese Annalen 1864, Bd. CXXXII, S. 234) erwiesen, dafs die bisher angenommenen Unterschiede zwischen Aethylwasserstoff und Methyl (oder vielmehr Dimethyl) nicht bestehen, ist auch die Identität von Chlormethyl und einfach-gechlortem Grubengas nicht mehr zweifelhaft, welche durch die Versuche Berthelot's (Compt. rend. 1857, t. XLV, p. 916) noch nicht völlig bewiesen schien. Damit sind aber alle jene Beobachtungen als irrig erkannt, und die Annahme einer Verschiedenheit unter den Affinitäten des Kohlenstoffatomes erscheint überflüssig.

**) Polymere Verbindungen kommen hier natürlich nicht in Betracht, da sie mehr als 2 C enthalten.

chemischen Atome wächst die Zahl der möglichen Isomerieen. Wären alle sechs einwerthigen Atome von einander verschieden, so würden sogar je zehn mit einander isomere Verbindungen vorkommen können.

Reichen die einwerthigen Atome nicht aus, um alle disponibelen Affinitäten der Kohlenstoffatome zu sättigen, enthält also eine Verbindung von zwei Atomen Kohlenstoff weniger als sechs einwerthige Atome in der Molekel, so ergiebt sich die Zahl der möglichen Isomerieen verschieden, je nachdem man annimmt, die übrig bleibenden Affinitäten seien *ungesättigt*, oder sie seien *durch mehrfache Vereinigung der C-atome unter einander gesättigt.* Bei ersterer Annahme wird die Zahl der Isomerieen gerade so grofs, als wären die ungesättigten Affinitäten durch von den übrigen verschiedene, unter sich gleiche einwerthige Atome gesättigt. So z. B. sind von der Zusammensetzung $C_2H_2Cl_2$ mit zwei ungesättigten Affinitäten gerade so viel isomere Combinationen möglich, wie von der Zusammensetzung $C_2H_2Cl_2Br_2$, nämlich vier. Vermeidet man dagegen die Annahme ungesättigter Affinitäten, und nimmt man mehrfache gegenseitige Sättigung der beiden C-atome an, so sind weniger isomere Verbindungen möglich; in dem angeführten Beispiele nur zwei.

Die Annahme ungesättigter Affinitäten scheint unter den Chemikern wenig Anklang zu finden. Man hat ihr meistens die Annahme der mehrfachen Verbindung der C-atome vorgezogen; ja, man hat sogar die Hypothese, dafs in jeder Verbindung alle Affinitäten gesättigt sein *müfsten*, benutzt, um die Unmöglichkeit gewisser Verbindungen, z. B. des Methylen's, CH_2, zu beweisen *).

---

*) Kekulé, Zeitschrift für Chemie 1865, S. 17, Anmerk.; diese Annalen 1866, Bd. CXXXVII, S. 134 erste Anmerk.

Die Verbindungen aber, in denen mit grofser Sicherheit auf eine mehrfache Vereinigung der Kohlenstoffatome unter sich geschlossen werden kann, die s. g. aromatischen Verbindungen, sind meist sehr beständig und schwierig zu zersetzen; und wenn sie zersetzt werden, so bleibt gerade die durch mehrfache wechselseitige Sättigung vereinigte Gruppe von sechs Atomen Kohlenstoff unversehrt. Es scheint danach diese Art der Vereinigung fester zu sein als die gewöhnliche durch je eine Affinität jedes Atomes. Auch die verhältnifsmäfsig grofse Indifferenz und geringe Neigung zu chemischer Verbindung, welche der isolirte Kohlenstoff in allen seinen Modificationen bei niederen Temperaturgraden zeigt, scheint darauf zu beruhen, dafs in ihm die Atome gegenseitig alle ihre Affinitäten sättigen. Dem gegenüber wird es schwierig, in Körpern, welche so leicht, wie z. B. das Aethylen und seine Homologen, Verbindungen eingehen, eine mehrfache Vereinigung der C-atome anzunehmen, welche sehr leicht durch die Verwandtschaft irgend eines anderen Elementes, z. B. des Chlors, gelöst werden könne.

Viel besser scheint hier die Annahme ungesättigter Affinitäten dem Verhalten der Stoffe sich anzupassen. Sie hat in sich durchaus keine philosophische Schwierigkeit. Dafs einmal unter besonderen Umständen eine oder mehrere Affinitäten ungesättigt bleiben, kann nicht auffallen; viel eher würde es wunderbar sein, wenn solche ungesättigte Affinitäten nie vorkämen.

Für gewisse Verbindungen aber ist die Annahme ungesättigter Affinitäten ganz unvermeidlich; so für das Stickoxyd NO, das Kohlenoxyd CO *), den Dampf des metallischen

---

*) Die sehr gezwungenen Annahmen, welche neuerdings Wanklyn (Chem. Soc. Journ. [2] IV, p. 15, Jan. 1866) über das Kohlenoxyd macht, beseitigen die vermeintliche Schwierigkeit nicht, da

Quecksilbers Hg, des Cadmiums Cd, und vielleicht auch des Calomels HgCl *). Sie ist aufserdem nothwendig zur Erklärung der Isomerie der zwei verschiedenen Substanzen, C_2H_3Cl, deren eine Regnault **) aus Elayl, die andere Harnitz-Harnitzky ***) aus Phosgen und Aldehyd erhielt.

Ohne die Annahme ungesättigter Affinitäten würde die Constitution beider Verbindungen identisch sich ergeben, nämlich :

HHC⁀CHCl ;

mit jener Annahme dagegen hat man drei mögliche Fälle :

. HHC⁀CHCl . ; . . HC⁀CHHCl ; . . ClC⁀CHHH ,

wo die einwerthigen Atome neben das C-atom gesetzt sind, durch das sie gebunden werden, und die ungesättigten Affinitäten durch Punkte angedeutet werden.

Von den durch diese drei Schemata ausgedrückten verschiedenen chemischen Constitutionen dürfte die erste einer noch nicht dargestellten Substanz, dem eigentlichen einfach-gechlorten Aethylen, die zweite der von Regnault, die dritte der von Harnitz-Harnitzky gewonnenen zukommen.

Kann nach allem diesem das Vorkommen ungesättigter Affinitäten nicht bezweifelt werden, so ist für die Untersuchung der Isomerieen in der Aethylengruppe zunächst die Vorfrage zu erledigen, ob und welche ungesättigten Affinitäten innerhalb dieser Gruppe vorkommen. Theoretisch erscheint die Existenz eines mit dem Elayl isomeren Körpers möglich, welcher das isolirte, bis jetzt nur in Verbindungen bekannte Radical Aethyliden sein würde. Man hätte :

---

sie für die übrigen Verbindungen mit ungesättigten Affinitäten nicht zutreffen.

*) Vergl. meine oben citirte Schrift §§. 47, 67, 68.

**) Ann. chim. phys. 1835, t. LVIII, p. 308.

***) Compt. rend. 1859, t. XLVIII, p. 649 (diese Annalen CXI, 192).

..HHCCHH.   ..HCCHHH
Aethylen.   Aethyliden.

Das Experiment mufs entscheiden, ob ein solcher Körper wirklich existirt.

Da bei der Zersetzung des holländischen Oeles durch alkoholisches Kali nicht die beiden mit dem Elayl verbundenen Chloratome, sondern nur eines derselben zusammen mit einem Atom Wasserstoff austritt, so scheint die eine der durch die Zersetzung frei gewordenen Affinitäten eine andere zu sein als die im Aethylen ungesättigte, und es liegt die Vermuthung nahe, dafs dem durch alkoholisches Kali erzeugten Producte die Constitution

..HCCHHCl und nicht .HHCCHCl.

zukomme. Analog würde durch Entziehung von HCl aus dem Chloräthyl der mit dem Aethylen isomere Kohlenwasserstoff

..HCCHHH

zu erhalten sein.

Nun geben Dumas und Stas*) an, dafs das Chloräthyl, dampfförmig über mäfsig erhitzten Kalikalk geleitet, unter Abgabe von Salzsäure sehr reines Aethylen erzeuge, das durch Chlor unter Bildung von holländischem Oel vollständig verschwinde.

Da ich vermuthete, dafs nicht letzteres, sondern das ihm isomere einfach-gechlorte Chloräthyl entstehen möchte, so habe ich den Versuch von Dumas und Stas wiederholt. Ich habe aber nicht das von ihnen angegebene Resultat zu erhalten vermocht, obschon ich die Bedingungen des Versuchs vielfach veränderte.

Die genannten Forscher erhitzten gelinde (légèrement) in einer Retorte ein heifs bereitetes, gepulvertes Gemenge von in der Rothgluth entwässertem Kalihydrat und gebranntem

---

*) Ann. chim. phys. 1840, t. LXXIII, p. 154.

Kalk *) und leiteten auf den Boden der Retorte den Dampf von Chloräthyl. Ich habe diesen Versuch wiederholt. Das aus mit Salzsäuregas gesättigtem Alkohol durch Erwärmen entwickelte Chloräthyl wurde erst durch Wasser, dann durch concentrirte Schwefelsäure, über Natronkalk und Chlorcalcium geleitet, ehe es in die Retorte eintrat. Bei gelindem Erhitzen der Retorte habe ich zunächst ein Gas erhalten, das mit leuchtender, grün gesäumter, mit Ammoniakgas weifse Nebel erzeugender Flamme brannte. Auch wenn ich den Bauch der Retorte, um die Erhitzung gleichförmiger zu machen, ganz in Eisenfeile einbettete und diese erhitzte, erhielt ich ein chlorhaltiges Gas. Dasselbe wurde erst chlorfrei, wenn ich so stark erhitzte, dafs Kohle sich abzuscheiden begann.

Ich habe dann die Retorte durch eine lange, weite, dicht mit sehr feinkörnigem, möglichst wasserfreiem Kali- oder Natronkalk gefüllte Glasröhre ersetzt, diese in einer Rinne von Eisenblech rings mit Eisenfeile umgeben und über dem Desaga'schen Verbrennungsofen, dessen Flammen stets mehrere Zoll von der eisernen Rinne entfernt blieben, sehr langsam erhitzt. So gelang es auch ohne Abscheidung von Kohle ein chlorfreies Gas zu erhalten.

Aber dieses Gas war nicht Aethylen; es wurde nur zum sehr geringen Theile von Chlor, Brom oder rauchender Schwefelsäure condensirt. Nach der Behandlung mit einem dieser Agentien brannte es mit kaum sichtbarer bläulicher Flamme. Die Verbrennungsproducte trübten Barytwasser.

Das nicht mit jenen Stoffen behandelte Gas verminderte sein Volumen durch caustisches Kali kaum, durch pyrogallussaures Kali gar nicht; eben so wenig durch successive Behandlung mit saurer Lösung von Kupferchlorür und Kalihydrat. In ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat oder Kupfer-

*) Ann. chim. phys. 1840, t. LXXIII, p. 118.

chlorür erzeugte es keine Fällung. Es enthielt also höchstens Spuren von Kohlensäure, keinen beigemengten Sauerstoff, kein Kohlenoxyd und kein Acetylen.

Die Analysen wurden nach Bunsen'scher Methode ausgeführt.

Das zu den Analysen I und II dienende Gas wurde nach seinem Austritt aus dem Natronkalkrohr nur durch Wasser gewaschen. Bei der Darstellung des zur Analyse III verwandten Gases wurde das Chloräthyl vor seinem Eintritt in das Rohr nicht durch Schwefelsäure geleitet, nach dem Austritte aus demselben aber, um nicht zersetztes Chloräthyl zu entfernen, erst durch ein mit Eis umgebenes Kühlrohr, dann durch eine mit absolutem Alkohol und eine mit Wasser gefüllte lange Kugelröhre. So lange die Temperatur des Natronkalkes noch nicht hinreichend gesteigert war, verdichtete sich viel Chloräthyl in der Kühlröhre. Erst nachdem permanentes Gas reichlich durchzugehen begann, wurden die Sammelröhren vorgelegt, und, nachdem etwa 8 Liter Gas durchgegangen, dieselben zugeschmolzen. Das Waschwasser roch nach beendigter Operation eben so wie das Gas nach Aethyläther. Dieser Aether entstand vermuthlich, wie in den Versuchen von Reynoso*), durch Wechselwirkung von Chloräthyl und Alkohol. Ob derselbe dem Chloräthyl schon vor dem Eintritt in das Rohr beigemengt war und im Rohre der Zersetzung entging, oder ob er erst durch das Waschen mit Alkohol entstand, habe ich nicht ermittelt. Zu seiner Entfernung wurde das Gas mit etwas concentrirter Schwefelsäure behandelt, wodurch der Geruch verschwand.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen, alle Volumina reducirt auf 0^0 und 1^m Druck im trockenen Zustande :

---

*) Ann. chim. phys. 1856, [3] XLVIII, 385.



A. im Absorptionsrohr :

	I.	II.	III.
Anfangsvolum	95,28	111,9	92,34
nach KHO	94,82	111,4	91,91,

also durch Kali entzogen in Procenten :

	I.	II.	III.
	0,48	0,45	0,47.

B. Eudiometrische Analyse des Rückstandes :

	I.	II.	III.
Anfangsvolum	15,66	12,91	17,89
+ O_2	66,07	44,96	88,26
+ Luft	167,2	101,24	201,9
n. Expl.	137,6	74,92 *)	170,7 **)
n. KHO	123,6	54,74	163,3
+ H_2	242,7	93,50	395,5
n. Expl.	112,3	61,60	176,4.

C. Rückstand von Analyse A im Absorptionsrohr :

	I.	II.	III.
Anfangsvolum	75,77	62,89	54,46
n. pyrog. Kali	—	—	54,61
n. CuCl u. KHO	—	—	54,59
n. SO_3 u. KHO	70,58	27,26	51,71
mithin :			
durch SO_3 absorbirt	6,85	56,65	5,29
nicht absorbirt	93,15	43,35	94,71.

D. Eudiometrische Analyse des Rückstandes von C :

	I.	II.	III.
Anfangsvolum	18,63	15,76	33,05
+ O_2	60,10	38,12	78,61
+ Luft	161,6	81,81	126,90
n. Expl.	127,2	55,04 ***)	72,36
n. KHO	113,4	46,85	61,55
+ H_2	—	82,08	—
n. Expl.	—	46,64	—

---

*) Das Quecksilber angegriffen, das Gas also chlorhaltig.

**) Mit Knallgas verpufft, da ohne dieses die Verbrennung unvollständig war.

***) Auch hier wurde das Quecksilber etwas, doch nur sehr wenig angegriffen.

In allen diesen Verbrennungsanalysen mit alleiniger Ausnahme von B II gab das Gas weniger als sein gleiches Volumen Kohlensäure. Es enthielt also Wasserstoffgas gemischt mit Kohlenwasserstoffen. Der nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure übrig bleibende, zu den Analysen D verwandte Theil enthält neben Wasserstoff wesentlich Kohlenwasserstoffe von der Form $C_nH_{2(n+1)}$; denn für ein Gemisch, das x Raumtheile eines solchen Kohlenstoffes neben 1—x Wasserstoff in der Volumeinheit enthält, hat man bei der Verpuffung:

$$x . C_nH_{2(n+1)} + (1-x) H_2 + \frac{3nx+1}{2} O_2 = nx CO_2 + (nx+1) H_2O,$$

und demnach für die Contraction den Werth

$$C = \frac{3}{2} + \frac{nx}{2};$$

für den verbrauchten Sauerstoff

$$S = \frac{3nx}{2} + \frac{1}{2};$$

und für die entstehende Kohlensäure

$$K = nx.$$

Es ist also:

$$C - \frac{1}{2} K = \frac{3}{2}; \quad C - \frac{1}{3} S = \frac{4}{3}; \quad S - \frac{3}{2} K = \frac{1}{2}.$$

Diese Relationen gelten nun in der That für die zu den Analysen D verwandten Gase. Diese enthielten eine kleine Menge Stickstoff beigemengt, nämlich resp. 1,37 *), 3,24 **) und 2,83 *) pC. Nach Abzug derselben ergiebt sich auf ein Volum des brennbaren Gases:

		I.	II.	III.
Contraction	C	1,87	1,76	1,70
Sauerstoff	S	—	1,29	—
Kohlensäure	K	0,75	0,54	0,34

*) Berechnet aus dem in den Analysen B gefundenen Gehalt, I, 1,28 pC., III, 2,68 pC.

**) Direct bestimmt, D. II.

und daraus

	I.	II.	III.
$C - \frac{1}{2} K$	1,50	1,49	1,53
$C - \frac{1}{3} S$	—	1,33	—
$S - \frac{3}{2} K$	—	0,48	—

Die nahe Uebereinstimmung dieser Zahlen mit den geforderten Werthen 1,5, 1,333 und 0,5 zeigt, dafs in der That das Gas aus Wasserstoff und einem oder mehreren Gliedern der Grubengasreihe besteht. Da aber n und x sich aus obigen Gleichungen nicht gesondert bestimmen lassen, so kann man mittelst der Analyse nicht entscheiden, welche Glieder der Reihe CH_4, C_2H_6, C_3H_8 u. s. w. dem Wasserstoffgase beigemengt sind. Aller Wahrscheinlichkeit nach aber ist das fragliche Gas in unserem Falle nur Grubengas.

Untersucht man nämlich den Kali- oder Natronkalk, über welchen der Dampf des Chloräthyls geleitet worden, so findet man das Alkali desselben verwandelt in Chlorid, Acetat und Carbonat.

Ich habe erhebliche Quantitäten von Essigsäure durch Auskochen mit Wasser, Eindampfen und Destilliren des Rückstandes mit concentrirter Phosphorsäure gewonnen. Die Säure war schon kenntlich durch ihren Geruch; ich habe aber noch die Reaction ihres Alkalisalzes mit Eisenchlorid geprüft und das Silbersalz dargestellt und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse des letzteren gab etwas zu wenig Silber.

I. 0,2256 Grm. des längere Zeit im Dunkeln über Schwefelsäure getrockneten ganz weifsen Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,1441 Grm. weifses schwammiges Silber oder 63,87 pC.

II. 0,2159 Grm. gaben 0,1371 Grm. oder 63,49 pC. Silber.

III. 0,2056 Grm. des erst über Schwefelsäure, dann, bis es grau zu werden begann, bei 100° getrockneten Salzes liefsen 0,1312 Grm. oder 63,80 pC.

Für Ag = 107,94 berechnen sich 64,68 pC. Vielleicht war der Essigsäure eine geringe Menge einer homologen Säure von höherem Atomgewicht beigemischt.

Aus diesen Beobachtungen schliefse ich, dafs das Chloräthyl mit dem Alkali zunächst unter Wasserstoffentwickelung Chloralkali und Acetat bildet :

$$C_2H_5Cl + 2\,KOH = C_2H_3O_2K + KCl + 2\,H_2,$$

und dafs ein Theil des Acetats durch überschüssiges Alkali in der bekannten Weise zerlegt wird :

$$C_2H_3O_2K + KOH = CH_4 + CO_3K_2.$$

Diese Reactionen sind vollkommen analog den von Dumas und Stas beim Chlormethyl beobachteten, die sie mit folgenden Worten beschreiben *) :

„Die Leichtigkeit, mit der sich das Chloräthyl zu ölbildendem Gas und Chlorkalium zersetzt, liefs uns hoffen, wir würden das Methylen durch die Wechselwirkung von Kalihydrat und Chlormethyl erhalten. Unsere Hoffnung ist getäuscht worden. Es entwickelt sich Wasserstoff, und es entsteht ameisensaures Kali, das sich bald wieder zersetzt und kohlensaures Salz hinterläfst. Man kann die Hauptreaction in folgender Weise darstellen :

$$C_4H_6Ch_2 + KO + H_4O_2 = C_4H_2O_3 + KCh_2 + H_8.“$$

Unter der Voraussetzung nun, dafs der Kohlenwasserstoff nur Grubengas sei, ergiebt sich die Zusammensetzung des Gases, aus der Contraction und der Kohlensäure berechnet, in 100 Theilen zu :

	I.	II.	III.
Grubengas	74,1	52,0	32,7
Wasserstoff	24,3	43,9	66,4
Stickstoff	1,6	4,1	0,9,

*) a. a. O. S. 157.

oder, abgesehen von der Verunreinigung durch Stickgas :

	I.	II.	III.
Grubengas	75,3	45,8	33,0
Wasserstoff	24,7	54,2	67,0.

Die Zusammensetzung des Gases war also eine in den verschiedenen Versuchen wechselnde. Mit dem Verhältnifs des Wasserstoffes zum Grubengase mufste auch das des entstandenen Alkalichlorides zum Acetat und Carbonat variiren. Ich habe es daher unterlassen, die oben gegebenen Zersetzungsformeln durch eine quantitative Analyse des Röhreninhaltes zu prüfen.

Es ist wohl nicht zufällig, dafs das Verhältnifs des Grubengases zum Wasserstoffe nahezu rational ist, nämlich wie

I.	II.	III.
3 : 1	5 : 6	1 : 2.

Es scheinen hier ähnliche Massenwirkungen aufzutreten, wie sie seit Bunsen's Untersuchungen über die Affinitäten der Gase *) öfter beobachtet worden sind.

Die Abweichung dieser meimer Resultate von denen von Dumas und Stas mufste mir um so mehr auffallen, als diese Chemiker **) die Zersetzung des Chloräthyls durch Kalikalk als eine besonders glatte Reaction zur Darstellung eines vollkommen reinen ölbildenden Gases empfehlen. Es ist mir, trotz vielfacher Bemühungen, nicht gelungen, den Grund dieser Abweichung zu ermitteln. Allerdings enthielten auch in meinen Versuchen die aus Chloräthyl und Natronkalk erzeugten Gase neben Grubengas und Wasserstoff noch Bestandtheile, welche sowohl von rauchender Schwefelsäure als auch von Chlor oder Brom verdichtet wurden und mit letzteren beiden Stoffen angenehm riechende, süfs schmeckende, dem holländischen Oele und seinen Homologen sehr ähnliche Flüs-

*) Diese Annalen 1853, LXXXV, 137.

**) a. a. O. S. 154.

sigkeiten bildeten. Durch die Einwirkung des Chlors habe ich keine Verbindung von constanten Eigenschaften erhalten können, offenbar weil das Chlor die zuerst gebildete Verbindung durch weitergehende Einwirkung fort und fort verändert. Mit Brom aber bildet sich eine Verbindung von constanter Zusammensetzung, von der ich aber immer nur relativ geringe Mengen erhalten habe. Ich habe zur Darstellung derselben entweder das Gas feucht durch Brom geleitet, oder in Flaschen über Wasser aufgefangen und in diese etwas Brom eingegossen. Immer verdichtete sich nur ein geringer Theil des Gases.

Das Product habe ich mit Wasser gewaschen, mit metallischem Quecksilber oder wässerigen Kali vom überschüssigen Brom befreit, über Chlorcalcium getrocknet und für sich destillirt. Ich habe nicht so viel von diesem Stoffe dargestellt, wie zur Abscheidung einer Substanz von ganz constantem Siedepunkte erforderlich gewesen wäre. Doch ging stets fast die ganze Menge der erhaltenen Flüssigkeit zwischen 129 und 133° C. über. Auch der Schmelzpunkt wurde nicht ganz constant gefunden. In Kochsalz und Eis erstarrte die ganze Masse. Ein Theil schmolz sofort, nachdem die Substanz aus der Kältemischung genommen worden. Wurde dieser leichter schmelzbare Theil so viel wie möglich entfernt, so zeigte der fest gebliebene Theil einen Schmelzpunkt, der in verschiedenen Versuchen zwischen + 5° und + 7° C. lag. Diefs stimmt nahe überein mit den Eigenschaften des Bromäthylens *).

Von der bei 5° C. schmelzenden Substanz wurden 0,6241 Grm. nach der Carius'schen Methode mit Salpetersäure

---

*) Vgl. in Gmelin's Handbuch IV, S. 685 und I. Suppl. S. 193 die unter einander wenig übereinstimmenden Angaben verschiedener Autoren.

und Silbernitrat zersetzt und so 1,220 Grm. oder 195 pC. Bromsilber erhalten. Bromäthylen giebt genau sein doppeltes Gewicht oder 200 pC. an Bromsilber.

Es ist demnach nicht zweifelhaft, dafs die untersuchte Substanz reines Bromäthylen war. Und hieraus *scheint* hervorzugehen, dafs die Zersetzungsproducte des Chloräthyls Elayl enthielten. Betrachtet man aber die Resultate der mit B bezeichneten Gasanalysen, so wird die Richtigkeit des letzteren Schlusses zweifelhaft.

Auf 1 Vol. des Gases kommt nach diesen Analysen :

	I.	II.	III.
Verbrannter Sauerstoff	1,795	2,574	1,182
Contraction	1,890	2,045	1,744
Gebildete Kohlensäure	0,894	1,563	0,414.

Der von SO_3 nicht absorbirbare Theil betrug nach C :

I.	II.	III.
0,9315	0,4335	0,9471,

und auf diesen kommt nach den Analysen D :

	I.	II.	III.
Verbrannter Sauerstoff	1,486 *)	0,542	0,934 *)
Contraction	1,720	0,736	1,563
Gebildete Kohlensäure	0,690	0,226	0,310.

Der durch rauchende Schwefelsäure absorbirbare Theil betrug :

I.	II.	III.
0,0685	0,5665	0,0529 ;

und auf diesen kommt die Differenz obiger Werthe, nämlich :

	I.	II.	III.
Sauerstoff	0,309	2,032	0,248
Contraction	0,170	1,309	0,181
Kohlensäure	0,204	1,337	0,104 ;

oder auf die Volumeinheit desselben :

	I.	II.	III.
Sauerstoff	4,51	3,59	4,69
Contraction	2,48	2,31	3,42
Kohlensäure	2,98	2,63	1,97.

---

*) Berechnet aus dem Gehalt an Grubengas und Wasserstoff.

Diese Zahlen zeigen, dafs die Zusammensetzung dieses Gases von der des Aethylens erheblich verschieden ist. Letzteres verlangt S = 3, C = 2, K = 2. Die Analyse I. entspricht genau der Zusammensetzung des Propylens. Leider habe ich in diesem Versuche die Bromverbindung nicht dargestellt. Da aber alle Beobachtungsfehler der ganzen Analyse auf diese Zahlen sich häufen, und selbst Fehler von geringer Gröfse auf dieselben einen verhältnifsmäfsig grofsen Einflufs üben können, so läfst sich aus diesen Analysen kein sicherer Schlufs auf die Natur des Gases ziehen. Es gilt dieses besonders von den Analysen I. und III., in denen die Quantität dieses Gases nur einen geringen Bruchtheil des Gemisches ausmachte. In der Analyse II. aber war dem Gase unzersetztes Chloräthyl oder ein anderer chlorhaltiger Bestandtheil beigemischt.

Da es mir möglich schien, dafs die geringe Menge der von mir erhaltenen Bromverbindung aus unzersetzt gebliebenem Chloräthyl entstanden sei, habe ich bei gewöhnlicher Temperatur Chloräthyl in Brom eingeleitet. Dasselbe wird reichlich aufgenommen. Behandelt man aber das Product mit verdünntem wässerigem Kali, so entweicht wieder fast alles Chloräthyl gasförmig, und es bleibt nur eine äufserst geringe Menge einer weniger flüchtigen Verbindung. Ich habe daher Chloräthyl (4 Raumtheile) mit Brom (3 Raumtheile) und etwas Wasser in Röhren eingeschlossen und bei gewöhnlicher Temperatur dem Lichte ausgesetzt. Erst nach vier Monaten (December bis April) war die Farbe des Broms verschwunden. Die Röhren enthielten zwei Schichten. Die untere war eine concentrirte wässerige Lösung von Bromwasserstoff. Die obere begann bei 14° zu sieden; das Thermometer stieg langsam auf etwa 40°, bis wohin das meiste übergegangen war. Dieser Theil war leichter als Wasser und bestand grofsentheils aus unzersetztem Chloräthyl

Der über 40⁰ flüchtige Theil liefs sich leicht trennen in zwei Flüssigkeiten, deren eine bei 82⁰, die andere zwischen 129 und 135⁰ destillirte. Beide enthielten sehr viel Brom, erstere wahrscheinlich auch Chlor. Die letztere scheint identisch zu sein mit der oben besprochenen Substanz. Da die Darstellung derselben sehr viel Zeit erfordert, habe ich mir gröfsere, zu einer genaueren Untersuchung ausreichende Mengen noch nicht verschaffen können.

Es ist mir nach diesen Versuchen aber sehr wahrscheinlich, dafs die von mir aus den Zersetzungsproducten des Chloräthyls erhaltene geringe Menge Bromäthylen aus beigemischtem unzersetztem Chloräthyl entstand. Bei der mehrfach beobachteten Neigung der Aethylidenverbindungen, in die entsprechenden Aethylenverbindungen überzugehen, hat diese Annahme nichts Auffallendes. Es würde demnach unter den Bedingungen, unter denen ich experimentirte, aus dem Chloräthyl weder Aethylen entstehen, noch das mit demselben isomere isolirte Aethyliden.

Diefs negative Resultat entscheidet Nichts über die Möglichkeit der Existenz des letzteren. Immerhin kann es Bedingungen geben, unter welchen dasselbe gebildet wird. Eine sehr stabile Gleichgewichtslage der Atome scheint indessen die demselben beigelegte Constitution nicht zu repräsentiren.

Diefs ergeben auch die nach Abschlufs meiner Untersuchung veröffentlichten Versuche von Tollens *), der statt des erwarteten Aethylidens aus gechlortem Chloräthyl und Natrium Aethylen erhielt.

Breslau, im April 1866.

*) Diese Annalen März 1866, CXXXVII, 311.

Ueber einige Derivate der Formobenzoylsäure;

von *A. Naquet* und *W. Louguinine* *).

Unter den aromatischen Verbindungen schienen uns die Cresotinsäure einerseits und die Formobenzoylsäure (Mandelsäure) andererseits einen der Beachtung der Chemiker würdigen Gegenstand abzugeben. Wir haben diese Arbeit mit einer eingehenderen Untersuchung der Formobenzoylsäure begonnen.

Bekanntlich bildet sich diese Säure bei der wechselseitigen Einwirkung des Benzoësäure-Aldehyds und der Cyanwasserstoffsäure bei Anwesenheit von verdünnter Chlorwasserstoffsäure, gemäfs der Gleichung :

$$C_7H_6O + CNH + 2\,H_2O + HCl = NH_4Cl + C_8H_8O_3.$$

Als die für die Darstellung dieser Säure günstigsten Bedingungen ergaben sich uns die folgenden. In einen Ballon, welcher 8 bis 10 Liter fafst, bringen wir 100 Grm. Bittermandelöl, 5 Liter Wasser (nach den meisten Lehrbüchern soll sich das Bittermandelöl in 30 Theilen Wasser lösen, welche Menge aber nach unseren Versuchen unzureichend ist), eine dreimal so grofse, auf $^1/_{10}$ verdünnte Menge Cyanwasserstoffsäure, als theoretisch nöthig ist, und einen kleinen Ueberschufs der gewöhnlich im Handel vorkommenden, etwa 30 procentigen Chlorwasserstoffsäure. Wir bringen an diesem Ballon eine Liebig'sche Kühlröhre in der Art an, dafs das Verdampfende verdichtet wird und stetig zurückfliefst, und wir erhitzen im Sandbad bis zu gelindem Kochen, welches wir etwa 30 Stunden lang andauern lassen. Wir dampfen dann den Inhalt des Ballons in einer Porcellanschale über

*) Compt. rend. LXII, 430.

freiem Feuer und zuletzt im Wasserbade zur Trockne ein, und erwärmen bis kein Geruch nach Chlorwasserstoffsäure mehr wahrnehmbar ist. Den Abdampfrückstand behandeln wir mit Aether, um die neugebildete Säure von dem in Aether unlöslichen Chlorammonium zu scheiden, und die ätherische Lösung überlassen wir der freiwilligen Verdunstung. Die so erhaltene Säure ist, obgleich gut krystallisirt, doch noch nicht ganz rein; sie ist durch kleine Mengen unangegriffen gebliebenen und bei der Reaction gebräunten Bittermandelöls gefärbt, und enthält aufserdem Benzoësäure. Zur Reinigung lösen wir sie in kaltem Wasser, filtriren und dampfen das Filtrat im Wasserbad zur Trockne ein. Die Menge der in dieser Art erhaltenen Säure beträgt 50 und selbst 55 Procente vom Gewichte des angewendeten Bittermandelöls.

Formobenzoylsaures Aethyl. — Zur Darstellung dieser Verbindung liefsen wir Jodäthyl auf formobenzoylsaures Silber, das im leeren Raum vollkommen getrocknet war, in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° einwirken. (Das Silbersalz konnte nicht bei 100° getrocknet werden, da es bei dieser Temperatur sich zu zersetzen anfängt.) Die Einwirkung beginnt schon in der Kälte und ist nach zwölfstündigem Erwärmen im Wasserbade beendet. Das Product wird mit Aether behandelt und das Jodsilber wiederholt mit dieser Flüssigkeit gewaschen. Die filtrirte Lösung scheidet bei dem Verdunsten einen krystallinischen Körper aus, welcher noch durch etwas freies Jod gelblich gefärbt ist, von welcher Verunreinigung er durch wiederholtes Auspressen und Umkrystallisiren aus Aether befreit wird; man erhält auf diese Art eine vollkommen weifse krystallinische Masse, welche bei der Analyse die folgenden, der Formel $\left.\begin{matrix} C_8H_6O \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ entsprechenden Zahlen ergab :

	gefunden		berechnet
C	65,93	67,44	66,66
H	6,63	6,66 .	6,66.

(Die beiden Analysen wurden mit Präparaten von verschiedenen Krystallisationen ausgeführt.) Das formobenzoylsaure Aethyl ist ein weifser krystallinischer Körper, in Alkohol und in Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich, bei 75⁰ schmelzend.

Formobenzoylsaures Methyl. — Diese Verbindung wurde in entsprechender Weise, wie die vorhergehende, dargestellt; nur blieb nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung ein Oel zurück, welches erst nach mehrtägigem Verweilen im leeren Raum krystallisirte. Die so erhaltene Substanz, welche in derselben Weise wie das formobenzoylsaure Aethyl gereinigt wurde, zeigte in dem Mafse, wie sie reiner wurde, gröfsere Fähigkeit zu krystallisiren; aber selbst im reinen Zustand braucht sie, wenn in Aether gelöst, mehrere Tage zum Krystallisiren. Die Zusammensetzung ergab sich der Formel $\left.\begin{matrix} C_8H_6O \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, entsprechend :

	gefunden	berechnet
C	64,43	65,06
H	6,49	6,02.

Das formobenzoylsaure Methyl ist ein weifser krystallinischer Körper, löslich in Aether und in Alkohol; sein Schmelzpunkt liegt bei 113 bis 114⁰. Es ist beachtenswerth, dafs sein Schmelzpunkt höher liegt als der des formobenzoylsauren Aethyls, während man der gewöhnlichen Regel nach für es einen niedrigeren Schmelzpunkt erwarten sollte.

Acetoformobenzoylsaures Aethyl. — In den vorhergehenden Verbindungen ist nur Ein Atom Wasserstoff, das basische, der Formobenzoylsäure durch ein Alkoholradical ersetzt. Um die Zweiatomigkeit dieser Säure darzuthun, war es somit von Wichtigkeit, irgend ein Radical an die Stelle des darin

enthaltenen Alkohol-Wasserstoffatoms zu substituiren. Wir haben hierzu die von Wislicenus entdeckte schöne Reaction angewendet, welche darin besteht, Acetylchlorür auf die Säure oder einen Aether derselben einwirken zu lassen.

Als wir in einem Kolben 25 Grm. vollständig getrockneter Säure mit überschüssigem Acetylchlorür zusammenbrachten, trat schon in der Kälte lebhafte Einwirkung unter Entwickelung von Chlorwasserstoff ein. Es ist beachtenswerth, dafs ungeachtet der Heftigkeit der Einwirkung die Masse sich nicht in merklicher Weise erwärmte, was wohl darauf beruht, dafs die Chlorwasserstoffsäure mit Gewalt sich entwickelte und vermuthlich einen Theil des Productes mit sich fortrifs. Als die Gasentwickelung langsamer geworden war, wurde der Kolben vor der Lampe geschlossen und im Wasserbade etwa vierundzwanzig Stunden lang erwärmt, unter zeitweiser Oeffnung zur Prüfung, ob sich noch Chlorwasserstoff entwickele. Als die Einwirkung beendigt zu sein schien, wurde der Inhalt des Kolbens in eine Schale gebracht und zum Zweck der Zersetzung des überschüssigen Acetylchlorürs Alkohol zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde dann im Wasserbade bis zum Verschwinden des Geruches nach Chlorwasserstoffsäure und Essigäther eingedampft, und die rückständige bräunliche, nach Honig riechende syrupartige Masse unter die Glocke der Luftpumpe gebracht. Erst nach sieben Tagen begannen sich Krystalle zu bilden, und dann war nach drei Tagen die Krystallisation beendet. Die von bräunlichem Oel durchtränkte krystallinische Masse wurde zwischen Fliefspapier ausgeprefst und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether und Auspressen vollends gereinigt. Die Zusammensetzung ergab sich :

	gefunden		berechnet
C	65,47	64,48	64,86
H	6,41	6,26	6,30.

Sie entspricht der Formel des acetoformobenzoylsauren Aethyls $\left.\begin{matrix}C_8H_6O\\C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$ und nicht der der Acetoformobenzoylsäure $\left.\begin{matrix}C_8H_6O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O_2$, welche erhalten zu haben wir geglaubt hatten. Durch die Behandlung des Einwirkungsproductes mit Alkohol bei Gegenwart des überschüssigen Acetylchlorürs war die Säure in der That ätherificirt worden. Die Bildung der eben beschriebenen Verbindung stellt den zweiatomigen Character der Formobenzoylsäure fest. — Das acetoformobenzoylsaure Aethyl krystallisirt in ganz weifsen feinen, von gemeinsamen Mittelpunkten ausgehenden Nadeln. Es riecht eigenthümlich, etwas an Honig erinnernd. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und in Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 73,5 und 74°. Nach dem Schmelzen erstarrt es nur sehr langsam, selbst bei Erniedrigung der Temperatur bis zu 10°. 25 Grm. Formobenzoylsäure gaben uns nur 5 Grm. von dieser Verbindung.

Wir sind mit der Fortsetzung dieser, in Wurtz' Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über diesen Körper und über die Derivate der Formobenzoylsäure überhaupt noch beschäftigt.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

29) Ueber Chlorsubstitutionsproducte des Toluols;

von *H. Limpricht.*

Im Julihefte von 1865, im CXXXV. Band dieser Annalen beschrieb ich die Zersetzungen der Verbindung $C_7H_5Cl_3$,

welche aus Chlorbenzoyl und Phosphorchlorid dargestellt war. Am Schlusse der Abhandlung versprach ich die baldige Veröffentlichung einer ähnlichen, mit dem isomerischen Trichlortoluol angestellten Untersuchung, die jedoch so unvermuthete Schwierigkeiten bot, dafs ich sie jetzt noch nicht zum vollständigen Abschlufs habe bringen können. Das zum Ausgang dienende Material, nämlich das mit Chlor behandelte Toluol, ist ein Gemenge einer grofsen Anzahl von Verbindungen, von welchen sich nur wenige bisher in vollkommener Reinheit abscheiden liefsen. Nach den in letzter Zeit von Fittig, Beilstein und Kekulé veröffentlichten Arbeiten, findet diese Erscheinung darin ihre Erklärung, dafs das Toluol = Methyl-Benzol eine grofse Anzahl Chlorsubstitutionsproducte von gleicher empirischer Formel liefern kann, in welchen das Chlor an verschiedenen, nicht gleichwerthigen Stellen sitzt und die defshalb auch mit verschiedenen Eigenschaften begabt sind. — Der ursprüngliche Plan, nur das Trichlortoluol zu untersuchen, mufste erweitert werden, und im Folgenden finden sich auch mit mehreren anderen Verbindungen angestellte Versuche beschrieben. Diese Veröffentlichung glaubte ich aber nicht länger zurückhalten zu dürfen, weil mehrere Chemiker sich mit demselben Gegenstande beschäftigen. An Prioritätsstreitigkeiten pflegt es bei solchen Gelegenheiten nicht zu fehlen, die ich gerne vermeiden möchte und defshalb von vorneherein auf jede Priorität verzichte. Namentlich mufs ich erklären, dafs ich auf das indifferente Chlortoluol $€_7H_7Cl$ zuerst durch Beilstein *) aufmerksam gemacht worden bin.

Die zu diesen Versuchen dienenden Chlorsubstitutionsproducte des Toluols waren schon vor 1½ Jahren durch

*) Göttinger Nachrichten, 1865, 516; Zeitschrift für Chemie, 1866, S. 17.

Einleiten von trockenem Chlor in reines Toluol dargestellt worden. Das Toluol befand sich in nicht gekühlten Retorten, so dafs ein Gemenge der in der Kälte und in höherer Temperatur (durch die Reaction selbst herbeigeführt) sich bildenden Producte entstehen mufste. Die Trennung geschah durch fractionirte Destillation, zu Anfang bei gewöhnlichem Luftdruck, bis das Auftreten gröfserer Mengen Salzsäure eine bedeutendere Zersetzung andeutete, was etwa bei 230 bis 240° der Fall war; dann wurde entweder im luftverdünnten Raum, oder auch, ohne die Zersetzung zu berücksichtigen, bei gewöhnlichem Luftdruck weiter destillirt; einigemal behandelte ich auch die höher siedenden Producte vor der Destillation mit weingeistigem Natron, welches unter starker Wärmeentwickelung viel Chlornatrium bildete. Bei der Destillation im luftverdünnten Raume konnte ich verschiedene Verbindungen abscheiden, welche bei der Destillation bei mittlerem Luftdruck oder mit weingeistigem Natron zerstört wurden; doch war jene Operation zu zeitraubend, um sie ausschliefslich anzuwenden.

I. $\mathrm{C_7H_7Cl}$. — In den niedriger siedenden Substitutionsproducten des Toluols sind beide Verbindungen :

$\mathrm{C_6H_4Cl(CH_3)}$	und	$\mathrm{C_6H_5(CH_2Cl)}$
Chlortoluol		Chlorbenzyl.

Alles was bei sehr oft wiederholter Destillation unter 150° überging, wurde für spätere Behandlung mit Chlor bei Seite gestellt. Das zwischen 150 und 190° Siedende enthält jene Verbindungen, die zu ihrer Isolirung — was wegen des nahe liegenden Siedepunkts aber nicht vollständig möglich ist — durch fractionirte Destillation getrennt werden müssen. Handelt es sich nur darum, das Chlortoluol rein zu erhalten, so kann man schneller zum Ziele gelangen.

Chlortoluol. — Das Chlorbenzyl wird von den meisten Reagentien verändert, welche das Chlortoluol unverändert lassen. Nach dem Erhitzen mit Wasser auf 200°, mit weingeistigem Ammoniak auf 100°, mit Natriumalkoholat auf 150°, mit weingeistigem Natriumsulfhydrat oder Schwefelnatrium auf 150° ist alles Chlorbenzyl zersetzt, während die ganze Menge des Chlortoluols durch Zusatz von Wasser aus der weingeistigen Lösung abgeschieden wird und dann durch fractionirte Destillation leicht auf constanten Siedepunkt zu bringen ist. Durch fractionirte Destillation allein erhält man das Chlortoluol immer mit etwas Chlorbenzyl verunreinigt, denn auch ganz constant siedendes Chlortoluol trat beim Erhitzen mit Wasser auf 200° an dieses geringe Mengen Salzsäure ab, während mit den angeführten Reagentien gereinigtes Chlortoluol bei gleicher Behandlung ein durch Silberlösung nicht trübe werdendes Wasser lieferte.

Reines Chlortoluol siedet bei 164° *) und besitzt bei 14° das spec. Gewicht 1,080.

0,298 Grm. lieferten 0,7255 Kohlensäure und 0,146 Wasser.

0,3965 Grm. lieferten 0,444 Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel C_7H_7Cl			Gefunden
C	84	66,4	66,4
H	7	5,5	5,4
Cl	35,5	28,1	27,7
	126,5	100,0.	

Natrium zerlegt in der Wärme das Chlortoluol in Toluol und ölige Producte, die gegen 300° und darüber sieden, sich bei der Destillation theilweise zersetzen und nur bei An-

*) Alle Siedepunkte in dieser Abhandlung sind corrigirt, wenn nichts weiter bemerkt ist. Sie wurden bestimmt in derselben Retorte mit demselben Thermometer, dessen Scala bis 300° mit Normalthermometern (von Ch. F. Geifsler in Berlin) verglichen war.

wendung sehr grofser Mengen Chlortoluol zur Analyse hinlänglich zu reinigen sind; Benzyl wird nicht erhalten. — Chlortoluol über erhitzten *Natronkalk* geleitet liefert ebenfalls Toluol und Producte, die sich ganz ähnlich wie die mit Natrium gewonnenen verhalten; Toluylen tritt nicht auf.

Chlorbenzyl. — Zur Reinigung dieser Verbindung konnte nur die fractionirte Destillation angewandt werden. Selbstverständlich lassen sich auf diesem Wege die Verbindungen mit nahe liegendem Siedepunkt (Chlortoluol und Bichlortoluol) nicht ganz vollständig entfernen, aber in den von mir verarbeiteten Producten war es in so vorherschender Menge, dafs diese Reinigung sich in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit ausführen liefs. Es siedet bei 183^0 und besitzt bei 14^0 das spec. Gew. 1,107.

Die Metamorphosen des Chlorbenzyls sind schon sehr vollständig bekannt, denn zu allen Versuchen, die früher von Cannizzaro und Andern mit der Verbindung C_7H_7Cl angestellt wurden, diente dieses Chlorbenzyl. Neu ist das im Folgenden beschriebene.

Verhalten des Chlorbenzyls gegen Wasser in höherer Temperatur. — Während das Chlortoluol (und auch das Brombenzol C_6H_5Br) bei achtstündigem Erhitzen mit Wasser auf circa 190^0 ganz unverändert bleibt, wird das Chlorbenzyl in gröfster Menge nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Chlorbenzyl}}{4\,C_7H_7Cl} + 2\,H_2O = 4\,HCl + 2\,H_2O + \underset{\text{Benzyl (?)}}{C_{14}H_{14}} + \underset{\text{Anthracen,}}{C_{14}H_{10}}$$

in kleinerer Menge nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Chlorbenzyl}}{2\,C_7H_7Cl} + H_2O = \underset{\text{Benzyläther}}{C_{14}H_{14}O} + 2\,HCl$$

zerlegt. Nach der ersten Gleichung bildet das Chlor des Chlorbenzyls mit dem Wasserstoff des Wassers Salzsäure, während der Sauerstoff des Wassers einen Theil des Wasserstoffs des Benzyls wieder zu Wasser oxydirt; nach dieser

Annahme tritt Zerlegung und Neubildung von Wasser ein, welches daher auf beiden Seiten der Gleichung aufgeführt ist.

Das Chlorbenzyl wird in starke Röhren mit dem doppelten Vol. Wasser eingeschmolzen und 8 Stunden im Luftbade auf circa 190° erhitzt. Das farblose Chlorbenzyl hat sich dann in ein gelbes dickflüssiges Oel verwandelt, dessen Siedepunkt bei der Destillation allmälig über 300° steigt, so dafs zuletzt das Thermometer entfernt werden mufs. Die niedriger siedenden Producte sind Verunreinigungen des angewandten Chlorbenzyls oder Zersetzungsproducte derselben; ich konnte daraus eine ziemliche Quantität ganz reines Chlortoluol abscheiden, und ein Oel, welches sich bald an der Luft in Benzoësäure verwandelte, also wohl Bittermandelöl war, von der Zersetzung beigemengt gewesenen Bichlortoluols herrührend.

Eine gröfsere Menge Flüssigkeit wird zwischen 260 und 270° gewonnen, welches die Verbindung $G_{14}H_{14}$ ist, darauf wieder etwas über 310°, die aus Benzyläther besteht, und endlich geht gleichzeitig mit diesen Flüssigkeiten und in noch höherer Temperatur das krystallinisch erstarrende Anthracen über. Dafs die vollständige Scheidung der verschiedenen Producte nur durch sehr oft wiederholte Destillationen, durch Abpressen des Flüssigen vom Festen und Umkrystallisiren des letzteren bewirkt werden kann, versteht sich von selbst.

1) *Anthracen*, $G_{14}H_{10}$. — Dieser Kohlenwasserstoff kommt im Steinkohlentheer vor und wurde darin von Dumas und Laurent 1832 entdeckt, aber sehr unvollkommen studirt. Später hat ihn Fritzsche *) wieder unter Händen gehabt und die Verbindung mit Pikrinsäure beschrieben. Die ausführlichste Untersuchung verdanken wir Anderson **),

*) Diese Annalen CIX, 249.

**) Daselbst CXXII, 294.

dessen Angaben so weit mit meinen Resultaten übereinstimmen, dafs die Identität der Kohlenwasserstoffe aus dem Steinkohlentheer und dem Toluol nicht bezweifelt werden kann.

Die vollkommene Reinigung des Anthracens ist nicht ganz leicht. Es wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle in undeutlichen kleinen weifsen Krystallen erhalten, die sich aber am Lichte gelb färben. Auch ein- oder zweimaliges Sublimiren im Kohlensäurestrom genügt nicht zur Entfernung der Beimengungen, welche noch durch das Gelbwerden am Lichte erkannt werden, wenn sie auch auf das Resultat der Analyse keinen Einflufs mehr üben (Anal. 1). Erst das mehreremal sublimirte und dann öfter aus heifsem Weingeist und Benzol umkrystallisirte Anthracen veränderte sich nicht mehr am Lichte.

Es bildet kleine weifse perlmutterglänzende Schuppen, die bei 204 bis 210° schmelzen (Anderson giebt 213° an), unverändert sublimiren, sich nicht in Wasser, kaum in kaltem Weingeist, auch schwierig in heifsem absolutem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol lösen.

1) 0,1865 Grm. lieferten 0,6455 Kohlensäure und 0,0995 Wasser.
2) 0,178 „ „ 0,618 „ „ 0,0945 „
3) 0,211 „ „ 0,7295 „ „ 0,114 „

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{10}$		Gefunden 1)	2)	3)
C	168	94,4	94,4	94,6	94,3
H	10	5,6	5,9	5,9	6,0
	178	100,0.			

Die *Pikrinsäureverbindung* des Anthracens wurde durch Auflösen von Pikrinsäure und Anthracen in heifsem Benzol und Verdunsten der Lösung in scharlachrothen, aus Prismen bestehenden Krystallkrusten erhalten, die beim Zerreiben ein zinnoberrothes Pulver lieferten. Von Wasser wurden sie langsam, von verdünntem Ammoniak rascher unter Abscheidung des Anthracens zerlegt. Zur Analyse wurde die über

Schwefelsäure getrocknete Substanz mit verdünntem Ammoniak digerirt, das abfiltrirte Anthracen bei 100° getrocknet und das beim Eindampfen des Filtrats bleibende pikrinsaure Ammonium ebenfalls bei 100° getrocknet.

0,590 Grm. lieferten 0,1575 Anthracen und 0,459 pikrinsaures Ammonium.

	Berechnet nach der Formel $[C_6H_3(NO_2)_3O]_2, C_{14}H_{10}$	Gefunden
Pikrinsäure	72,0	72,4
Anthracen	28,0	26,7
	100,0.	

Es wurde etwas zu wenig Anthracen gefunden, weil es schon bei 100° anfängt zu sublimiren.

Die von Fritzsche und Anderson untersuchten Verbindungen bestanden zwar aus 1 Mol. Anthracen und 1 Mol. Pikrinsäure, während meine Verbindung 2 Mol. der Säure enthielt; diese Differenz ist aber zu wenig bedeutend, um auf Grund derselben eine Verschiedenheit der Kohlenwasserstoffe anzunehmen.

Oxanthracen, $C_{14}H_8O_2$. — Das Anthracen wurde anhaltend mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. im Wasserbade erwärmt und die überdestillirte Säure mehreremal wieder zurückgegossen. Die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle wurden mit etwas reiner Salpetersäure gewaschen, erst auf einem porösen Stein und dann bei 100° getrocknet.

0,2545 Grm. lieferten 0,7465 Kohlensäure und 0,1055 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_8O_2$		Gefunden
C	168	80,8	80,0
H	8	3,8	4,2
O	32	15,4	—
	208	100,0.	

Die Eigenschaften stimmen gleichfalls mit den Angaben Anderson's über diesen Körper überein. Das Oxanthracen besteht aus langen gelblichen Nadeln, die bei 240° noch

nicht schmelzen, aber schon ziemlich bedeutend sublimiren, in Wasser und Alkalien unlöslich, in Salpetersäure leicht, in heifsem Weingeist schwierig löslich sind.

Aus der vom Oxanthracen filtrirten salpetersauren Lösung setzten sich beim Verdunsten und auch auf Zusatz von Wasser andere Verbindungen in Krystallen ab, deren Verschiedenheit vom Oxanthracen und unter einander durch Ermittelung des Schmelzpunktes festgestellt wurde. Eine gröfsere Menge wurde in feinen hellgelben leichten Nadeln gewonnen, die bei 255° schmolzen und bei der Analyse 75,7 pC. Є und 4,0 pC. H lieferten, daher wahrscheinlich Nitranthracen, $Є_{14}H_{9}(NΘ_{2})$ waren, welches 75,3 pC. Є und 4,0 pC. H verlangt. — Ich habe die Untersuchung dieser Producte nicht fortgesetzt, da ich nur die Absicht hatte, meinen Kohlenwasserstoff mit Gewifsheit als Anthracen zu erkennen, und man zur ausführlicheren Untersuchung das Material wohlfeiler aus Steinkohlentheer gewinnen kann.

Die *Bromverbindungen* des Anthracens stellte ich durch Vermischen der ätherischen Anthracenlösung mit überschüssigem Brom dar. Nach 24 Stunden hatten sich lange gelbe Nadeln abgesetzt und beim Verdunsten der abgegossenen ätherischen Lösung krystallisirten davon verschiedene Nadeln heraus. Derselbe Versuch wurde einigemal wiederholt und eine Reinigung der Producte durch Umkrystallisiren aus Weingeist versucht. Zahlreiche Analysen mit verschiedenen Krystallisationen angestellt lieferten Zahlen, welche sich nicht auf einfache Bromsubstitutionsproducte des Anthracens zurückführen liefsen, sondern auf ein verfünffachtes Molecul des Anthracens ($Є_{70}H_{50}$) hinwiesen. Da diese Verhältnisse schwerlich der Wirklichkeit entsprechen und wahrscheinlich ihren Grund in einer Gemengtheit des untersuchten Materials hatten, unterlasse ich die Mittheilung der Zahlen.

2) *Benzyl* (?), $C_{14}H_{14}$. — Dieser Kohlenwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit, die auch in sehr niedriger Temperatur nicht fest wird, bei 282° siedet und bei 14° das spec. Gewicht 1,002 besitzt.

1) 0,23 Grm. lieferten 0,771 Kohlensäure und 0,163 Wasser.

2) 0,0226 „ „ 0,766 „ „ 0,154 „ .

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}$			Gefunden	
			1)	2)
C	168	92,3	91,5	92,0
H	14	7,7	7,9	7,6
	184	100,0.		

Von concentrirter Salpetersäure wird er nicht sehr heftig angegriffen; nach zwölfstündigem Kochen damit blieb beim Verdunsten der Säure ein terpentinähnlicher Körper von hell bernsteingelber Farbe, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100° fest wurde, sich in Wasser nicht, in kaltem Alkohol sehr schwer, in Salpetersäure, Aether und heifsem Weingeist leicht löste. Er wurde beim Erwärmen auf 100° flüssig und verbrannte beim Erhitzen auf dem Platinblech mit Flamme ohne zu verpuffen. Beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure wurde er lebhaft angegriffen; nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff fällte Ammoniak braune harzige Flocken, die aus weingeistiger Lösung in gleicher Form erhalten wurden und auch mit Salzsäure und Salpetersäure nur harzige Producte lieferten.

Als der Kohlenwasserstoff neben Brom unter eine Glocke gestellt wurde, bildete sich ein rothes Oel, welches durch Lösen in Aether und Fällen mit Weingeist gereinigt wurde. In der Kälte stellte diese Bromverbindung eine hellgelbe harte harzige Masse dar, bei 100° wurde sie dickflüssig. — 0,808 Grm. lieferten 1,237 Bromsilber = 65,1 pC. Br; die Formel $C_{14}H_{10}Br_4$ verlangt 64,2 pC. Br.

Es sind jetzt drei Kohlenwasserstoffe bekannt, welche eine der Formel $C_{14}H_{14}$ entsprechende Zusammensetzung besitzen :

1. Das *Benzyl oder Dibenzyl*, welches Cannizzaro und Rossi aus Chlorbenzyl und Natrium darstellten, und welches Stelling und Fittig *) näher untersuchten. Es besteht aus Krystallen, die bei 51,5 bis 52°,5 schmelzen und bei 284° destilliren. Dieselbe Verbindung bildet sich nach Michaelson und Lippmann **) bei Behandlung des Bromobenzols (aus Bittermandelöl) mit Natrium.

2. Aus C_7H_7Cl — einem Gemenge von Chlortoluol und Chlorbenzyl — bildete sich bei Einwirkung von Zinknatrium unter heftiger Reaction ein nicht unzersetzt destillirendes harziges Product, welches Märker vor einiger Zeit darstellte, aber nicht weiter untersuchte. Die Analyse führte zur Formel $C_{14}H_{14}$. In der Zeitschrift für Chemie, 1865, S. 225 ist es als γ Benzyl aufgeführt.

3. Von beiden wesentlich verschieden ist der von mir aus dem Chlorbenzyl beim Erhitzen mit Wasser gewonnene flüssige Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$.

3) *Benzyläther*, $C_{14}H_{14}O$. — Das etwas über 310° siedende farblose Oel, welches in verhältnifsmäfsig geringer Menge erhalten wurde, hatte die Zusammensetzung des von Cannizzaro durch Erhitzen des Benzylalkohols mit geschmolzener Borsäure dargestellten Benzyläthers.

1) 0,201 Grm. lieferten 0,6265 Kohlensäure und 0,1275 Wasser.
2) 0,274 „ „ 0,8555 „ „ 0,1755 „

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}O$		Gefunden 1)	Gefunden 2)
C	168	84,8	85,0	85,1
H	14	7,0	7,0	7,1
O	16	8,2	—	—
	198	100,0.		

*) Diese Annalen CXXXVII, 257.

**) Diese Annalen Supplementbd. IV, 113.

Diese drei Verbindungen Anthracen, $C_{14}H_{10}$, Benzyl, $C_{14}H_{14}$, und Benzyläther, $C_{14}H_{14}O$, sind — aufser Salzsäure und Wasser — jedenfalls die Hauptproducte der beim Erhitzen des Chlorbenzyls mit Wasser eintretenden Zersetzung. Ob nicht in dem nicht ganz leicht zu trennenden Gemenge geringe Mengen irgend einer anderen Verbindung vorkommen, wage ich nicht ganz bestimmt zu verneinen; zu ihrer Auffindung müfsten aber sehr grofse Quantitäten Material in Arbeit genommen werden.

Wir kennen jetzt eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche aus dem einfachen und verdoppelten Molecul des Toluols durch Wasserstoffentziehung entstehen:

C_7H_8	Toluol	$C_{14}H_{16}$
$C_{14}H_{14}$	Benzyl	$C_{14}H_{14}$
C_7H_6	Toluylen	$C_{14}H_{12}$
$C_{14}H_{10}$	Anthracen	$C_{14}H_{10}$.

Die zweite Reihe der Formeln soll nicht etwa die Moleculargröfse ausdrücken, sondern nur ein übersichtliches Bild der zwischen den Kohlenwasserstoffen stattfindenden Relation geben.

Das Toluylen ist identisch mit dem von Laurent durch Erhitzen des Schwefelbenzens gewonnenen Stilben, welche Vermuthung Fittig *) schon ausgesprochen hat. Nach Märker's Untersuchung wird dasselbe in reichlicher Menge durch Destillation des Benzylsulfürs und Benzylbisulfürs erhalten, wodurch dessen Verwandtschaft mit dem Toluol schon festgestellt ist. Ich habe es auch noch dargestellt durch Erhitzen des Chlorobenzols mit Natrium und durch Leiten des Chlorbenzyldampfes über erhitzten Natronkalk. — Ob das Toluylen C_7H_6 oder $C_{14}H_{12}$ zu schreiben ist, will ich noch dahingestellt sein lassen, bis ich die Bestimmung der Dampfdichte ausgeführt haben werde.

*) Zeitschrift für Chemie, 1865, S. 691.

Auch das Anthracen gehört nach den oben beschriebenen Versuchen zu den Abkömmlingen des Toluols. Ein Anthracensulfür, $C_{14}H_{10}S$, hat Märker *) schon unter dem Namen Tolallylsulfür unter den Destillationsproducten des Benzylsulfürs und Benzylbisulfürs aufgeführt.

II. $C_7H_6Cl_2$. — Von den drei Verbindungen dieser Formel

$C_6H_3Cl_2(CH_3)$	$C_6H_4Cl(CH_2Cl)$	$C_6H_5(CHCl_2)$
Bichlortoluol	Chlorbenzylchlorid	Chlorbenzol

ist nur die letztere bis jetzt — aus Bittermandelöl und Phosphorchlorid — rein dargestellt. Sie kommt auch unter den Chlorsubstitutionsproducten des Toluols nach meinen Versuchen vor; es ist mir aber nicht gelungen, weder diese, noch die beiden anderen Verbindungen trotz wochenlang fortgesetztem Fractioniren so rein abzuscheiden, dafs Siedepunkt und spec. Gewicht bestimmt werden konnten. Sammelte sich auch endlich in einer Vorlage eine gröfsere Menge Flüssigkeit, so vertheilte sie sich doch allmälig wieder in die benachbarten Vorlagen, sobald sie für sich fractionirt wurde. Ich will hier die Zusammensetzung verschiedener Flüssigkeiten angeben, die bei mehr oder weniger oft wiederholter fractionirter Destillation gewonnen waren, unterlasse es aber, die direct gefundenen Zahlen mit herzusetzen.

Die procentische Zusammensetzung des Bichlortoluols und Trichlortoluols ist :

$C_7H_6Cl_2$			$C_7H_5Cl_3$		
C	84	52,2	C	84	43,1
H	6	3,7	H	5	2,6
Cl	71	44,1	Cl	106,5	54,3
	161	100,0		195,5	100,0.

*) Diese Annalen CXXXVI, 94.

Siedepunkt :	200 bis 203° :	42,8 pC. Cl.
„	203 „ 206° :	42,8 „ „
„	206 „ 210° :	42,8 „ „
„	210 „ 212° :	41,4 „ „
		42,9 „ „
		54,5 pC. G und 4,2 pC. H.
„	215 bis 220° :	44,2 pC. Cl.
		43,9 „ „

Producte, welche noch häufiger destillirt waren und welche scheinbar ziemlich constant zwischen den angegebenen Graden überdestillirten, was sich aber bei erneuerter Destillation als irrig erwies, lieferten :

Siedepunkt :	200 bis 202° :	41,7 pC. Cl.
„	204 „ 205° :	42,9 „ „
„	215 „ 216° :	42,1 „ „
„	220 „ 222° :	44,5 „ „

Das aus dem Bittermandelöl dargestellte Chlorobenzol und die aus Chlorobenzoyl und Phosphorchlorid bereitete Verbindung $\text{G}_7H_5Cl_3$, deren Siedepunkte zwischen 200 und 222° liegen, liefern alles Chlor als Salzsäure, wenn sie mit Wasser einige Stunden auf 150° oder höher erhitzt werden. Die zuletzt angeführten vier Producte gaben bei achtstündigem Erhitzen mit Wasser auf 200° nur einen Theil des Chlors als Salzsäure ab :

Siedepunkt :	200 bis 202° :	25,5 pC. Cl.
„	204 „ 205° :	28,7 „ „
„	215 „ 216° :	24,7 „ „
„	220 „ 222° :	21,2 „ „

Da auch bei dem zwischen 215 und 216° siedenden Product ein geringerer Chlorgehalt gefunden war, als der Formel $\text{G}_7H_6Cl_2$ entspricht, so vermuthete ich eine Beimengung von G_7H_7Cl, welche durch fractionirte Destillation allein sich nicht fortschaffen liefs, und hoffte dieses vielleicht durch Erhitzen auf 100° mit etwa dem gleichen Volum weingeisti-

gem Ammoniak bewirken zu können. Es bildete sich auch etwas Tribenzylamin und verschiedene andere Verbindungen, über deren Natur ich bis jetzt nichts Bestimmtes angeben kann, aber der Hauptzweck war nicht erreicht, denn die mit Wasser abgeschiedene Flüssigkeit liefs bei 200 bis 220° (über 220° blieben in der Retorte die mit Ammoniak entstandenen neuen Verbindungen) ein durch fractionirte Destillation ebenfalls nicht zu scheidendes Gemenge übergehen :

Siedepunkt : 200 bis 202° : 42,6 pC. Cl.
" 204 " 206° : 42,2 " "
" 210 " 212° : 42,1 " "

Ich bin jetzt mit Versuchen beschäftigt, nach anderen Methoden eine Sonderung der verschiedenen $C_7H_6Cl_2$ zusammengesetzten Verbindungen zu bewirken, und hoffe, dafs es auf die eine oder andere Weise gelingen wird.

Chlorobenzol. — Ueber den Siedepunkt dieser Verbindung liegen verschiedene Angaben vor — Cahours und Wicke: 206°; Engelhardt : 198°; Beilstein : 200,5 bis 201°,5; — wefshalb ich nochmals mit Chlorobenzol, das aus Bittermandelöl und Phosphorchlorid dargestellt, sorgfältig gereinigt und durch häufiges Fractioniren auf constanten Siedepunkt gebracht war, eine Siedepunktsbestimmung ausführte. Nach derselben siedet es bei 207°. Das spec. Gewicht wurde bei 14° = 1,2557 gefunden.

Das aus Bittermandelöl gewonnene Chlorobenzol ist schon sehr gründlich studirt; ich habe dennoch einige Versuche damit angestellt, theils um Widersprüche zu lösen, theils um noch einige Lücken auszufüllen.

Natrium soll nach Wicke nicht auf kochendes Chlorobenzol einwirken, während Beilstein die Bildung eines braunen Harzes beobachtete. Siedendes Chlorobenzol wird in der That, wenn auch langsam, von Natrium zersetzt, und zwar nach der Gleichung :

$$\underset{}{C_7H_6Cl_2} + Na_2 = \underset{\text{Toluylen.}}{C_7H_6} + 2\,NaCl$$

In kochendes Chlorobenzol, das sich in einer kleinen tubulirten Retorte befindet, wird nach und nach Natrium eingetragen, bis es in eine braunschwarze dicke Masse verwandelt ist. Man zieht mit Aether aus, entfernt aus der filtrirten Lösung durch Destillation den Aether und erhitzt den Rückstand in einer kleinen Retorte. Es geht ein gelbes, theilweise krystallisirendes Oel über, und es bleibt in der Retorte eine aufgeblähte, kohlige Masse. Die abgepreſste und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigte Verbindung zeigte alle Eigenschaften des Toluylens.

Diese Umsetzung des Chlorobenzols bietet darum noch besonderes Interesse, weil das Bromobenzol nach Michaelson und Lippmann *) bei gleicher Behandlung nicht Toluylen, sondern Toluol und Benzyl liefert.

Leitet man die Dämpfe des Chlorobenzols über erhitzten *Natronkalk*, so ist das Hauptzersetzungsproduct Benzol :

$$C_7H_6Cl_2 + H_2O = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + CO + 2\,HCl.$$

Bei der Destillation des so gewonnenen Benzols bleibt nur eine sehr geringe Menge eines höher siedenden Products, in welchem sich beim Stehen kleine Krystalle ausbilden.

Mit weingeistigem *Natriumsulfhydrat* entsteht eine sehr schön krystallisirende Verbindung, C_7H_6S, mit deren Untersuchung Herr Fleischer beschäftigt ist.

Die folgenden Versuche werden zeigen, daſs wenn ich auch nicht *reines* Chlorobenzol aus den Chlorsubstitutionsproducten des Toluols bekommen konnte, in denselben diese Verbindung doch enthalten ist. Es wurden zwischen 200° und 210° siedende Flüssigkeiten angewandt, die 42 bis 43 pC. Cl enthielten (siehe S. 316).

---

*) Diese Annalen Supplementbd. IV, 24.

Einwirkung des Wassers in höherer Temperatur. — Beilstein beobachtete das Sauerwerden seines Bichlortoluols beim Stehen an der Luft, unter gleichzeitigem Auftreten des Geruchs nach Bittermandelöl. Cahours *) konnte aus dem Bichlortoluol beim Erhitzen mit Wasser auf 130 bis 140° keine Spur Bittermandelöl erhalten. Ich habe zu wiederholten Malen Bichlortoluol mit Wasser auf 140 bis 160° erhitzt und immer, wenn auch in wechselnder Menge, Bittermandelöl daraus darstellen können. Zuweilen erstarrte das von der gebildeten Salzsäure getrennte Oel fast vollständig beim Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natrium, und der Geruch, sowie die Umwandlung desselben in Benzoësäure beim Stehen an der Luft liefsen an dem Vorhandensein des Bittermandelöls nicht zweifeln. Um jede Täuschung unmöglich zu machen, wurde die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium abgeprefst, in wenig warmem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Weingeist vermischt 24 Stunden stehen gelassen. Die farblosen Krystalle lieferten nach dem Trocknen über Schwefelsäure ;

0,507 Grm. in Salzsäure und chlorsaurem Kalium gelöst 0,548 schwefelsaures Baryum.

0,503 Grm. beim Erhitzen mit Schwefelsäure 0,156 schwefelsaures Natrium.

Die Formel $2\,[C_7H_5NaSO_3]$, $3\,H_2O$

	verlangt	Gefunden
S	14,6	14,8
Na	10,5	10,1.

Einwirkung des Alkohols in höherer Temperatur. — Bichlortoluol mit Weingeist auf 140° erhitzt zerlegt sich in Chloräthyl und Bittermandelöl. Letzteres verwandelte sich an der Luft in Benzoësäure und vereinigte sich mit sauren schwefligsauren Alkalien. Von dem gleichen Verhalten des Chlorobenzols (aus Bittermandelöl) habe ich mich überzeugt.

---

*) Diese Annalen Supplementbd. II, 306.

In trockenem Ammoniakgas läfst sich Bichlortoluol unverändert destilliren, mit wässerigem Ammoniak auf 140° erhitzt bilden sich Bittermandelöl und Salmiak. Vom Chlorobenzol ist das gleiche Verhalten bekannt.

Anilin scheint auf Bichlortoluol bei 100° noch nicht einzuwirken. Wird das Gemisch zwölf Stunden über freiem Feuer in gelindem Sieden erhalten, so lassen sich im Rückstande reichliche Mengen von salzsaurem Anilin und Salmiak nachweisen, ferner ein braunes harziges Product, dessen ganzes Verhalten nicht zur näheren Untersuchung einladet.

Natriumalkoholat mit Bichlortoluol und Weingeist auf 140° erhitzt gab zwischen 203 und 220° siedende Producte, aus welchen weder der Aethylbenzoläther — $\mathrm{C_7H_6(C_2H_5)_2O_2}$ — Wicke's, noch die Verbindung $\mathrm{C_7H_6Cl(C_2H_5)O}$ Naquet's rein dargestellt werden konnte. Das Experiment wurde sehr oft mit Bichlortoluol von verschiedenem Siedepunkt angestellt und durch fractionirte Destillation das gewonnene Product zu reinigen versucht, aber nie war es ganz chlorfrei — der niedrigste Chlorgehalt war 7,5 pC. —, noch betrug der Chlorgehalt 20,6 pC., welcher der Naquet'schen Verbindung entspricht; der höchste Chlorgehalt war 18,7 pC.

Essigsaures Silber bildet mit Chlorobenzol den schön krystallisirten Essigsäure-Benzoläther $\mathrm{C_7H_6(C_2H_3O)_2O_2}$, den Wicke zuerst erhielt. Ich habe ihn nochmals dargestellt, um seine Eigenschaften mit der auf gleiche Weise aus Bichlortoluol gewonnenen Verbindung vergleichen zu können. Beilstein erhielt aus Bichlortoluol und essigsaurem Silber nur ein dunkelbraunes, nicht krystallisirendes, noch chlorhaltiges Oel, das ein Gemenge des Essigsäure-Benzoläthers mit Bichlortoluol zu sein schien. Ich liefs das Bichlortoluol in ätherischer Lösung mit essigsaurem Silber 24 Stunden stehen, destillirte den Aether ab und erhitzte den Rückstand zuerst im Wasserbade, dann 1 Stunde auf 160 bis 170° im

Oelbade. Beim Ausziehen mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung blieb ein dickes Oel, welches noch Chlor (9 pC.) enthielt, aus welchem sich jedoch beim Stehen an der Luft allmälig schöne grofse Krystalle abschieden; diese wurden abgeprefst und aus Aether umkrystallisirt.

0,275 Grm. lieferten 0,6385 Kohlensäure und 0,152 Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_7H_6(C_2H_3O)_2O_2$			Gefunden
C	132	63,5	63,3
H	12	5,8	6,1
O	64	30,7	—
	208	100,0.	

Diese Krystalle schmelzen bei circa 48°; an den aus Chlorobenzol gewonnenen beobachtete ich den Schmelzpunkt 39 bis 45° und Wicke 36°. Diese Abweichung hinsichtlich des Schmelzpunktes erklärt sich aus der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung.

Chlorbenzylchlorid. — Das Vorhandensein dieser Verbindung unter den Chlorsubstitutionsproducten des Toluols ist durch die von Naquet *) entdeckte Verbindung $C_6H_4Cl(CH_2, C_2H_5O)$, und die von Beilstein **) entdeckte $C_6H_4Cl(CH_2, HS)$ sehr wahrscheinlich gemacht; ich habe noch keine Derivate derselben unter Händen gehabt.

III. $C_7H_5Cl_3$. — Die Theorie deutet vier Verbindungen dieser Formel an :

$C_6H_2Cl_3(CH_3)$ —	$C_6H_3Cl_2(CH_2Cl)$ —	$C_6H_4Cl(CHCl_2)$ —	$C_6H_5(CCl_3)$
Trichlortoluol	Bichlorbenzylchlorid	Gechlortes Chlorobenzol	Benzoësäuretrichlorid.

Unter den Chlorsubstitutionsproducten des Toluols sind sicher das Trichlortoluol und das Benzoësäuretrichlorid und aufserdem noch die eine, oder — was ich noch unentschie-

*) Diese Annalen Supplementbd. II, 250.

**) Daselbst CXVI, 346.

den lassen will — auch die beiden anderen Verbindungen. Man nimmt zu ihrer Darstellung die Flüssigkeit, welche bei der ersten Destillation des mit Chlor behandelten Toluols über 230° in der Retorte geblieben ist. Versucht man dieselbe bei gewöhnlichem Luftdruck zu destilliren, so tritt eine mit dem Steigen des Thermometers immer stärker werdende Zersetzung ein, wobei sich viel Salzsäure entwickelt und zuletzt ein kohliger Rückstand bleibt. Das zuerst bei sehr schwacher Zersetzung Uebergehende wurde bei gewöhnlichem Luftdruck fractionirt und lieferte bei der Chlorbestimmung :

Siedepunkt	235	bis	240°	:	49,4 pC. Cl
„	240	„	245°	:	54,8 „ „
„	245	„	250°	:	56,1 „ „

Will man die höher siedenden Verbindungen möglichst unverändert gewinnen, so mufs das Fractioniren im luftverdünnten Raume vorgenommen werden. Diese Operation ist im höchsten Grade zeitraubend und ich gab sie defshalb bald wieder auf.

Die erhaltenen Producte sind gelblich gefärbt und werden immer dickflüssiger, je höher ihr Siedepunkt ist; die folgenden Analysen geben den Chlorgehalt Einiger :

Siedepunkt	140	bis	145°	bei	90	MM.	Quecksilberdruck	: 52,2 pC. Cl
„	145	„	150°	„	90	„	„	: 53,7 „ „
„	150	„	160°	„	90	„	„	: 53,7 u. 54,0 pC. Cl
„	160	„	165°	„	60	„	„	: 51,7 pC. Cl
„	180	„	200°	„	60	„	„	: 64,2 „ „
„	200	„	230°	„	60	„	„	: 64,8 „ „
„	180	„	210°	„	70	„	„	: 60,6 „ „
„	210	„	220°	„	70	„	„	: 66,6 „ „

Enthalten diese Producte das Chlor *nur* als Stellvertreter des Wasserstoffs, so scheinen sie Gemenge der Verbindungen $C_7H_5Cl_3$, $C_7H_4Cl_4$ und $C_7H_3Cl_5$ zu sein, welche 54,3 pC. Cl, 61,7 pC. Cl und 67,1 pC. Cl verlangen.

Ein bei 60 MM. Quecksilberdruck bei 150 bis 160° siedendes Product wurde bei gewöhnlichem Luftdruck fractionirt, die gröfste Menge desselben zwischen 220 und 225° und immer geringere Mengen bis 255° aufgesammelt. Die Chlorbestimmungen lieferten :

Siedepunkt 220 bis 225° : 51,2 pC. Cl
" 245 " 255° : 53,2 " "

Die Zersetzung, welche die höheren Chlorsubstitute des Toluols bei Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck erleiden, erstreckt sich nur auf einige derselben, wodurch die Reindarstellung anderer ermöglicht wird. Man kann sich die Reindarstellung dieser dadurch erleichtern, dafs man das Rohproduct nach und nach mit weingeistiger Natronlösung vermischt, welche unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von Chlornatrium ebenfalls eine Zersetzung jener bewirkt. Auf Zusatz von Wasser fällt ein Oel, aus dem durch fractionirte Destillation zwei schön krystallisirende Verbindungen $\text{Є}_7H_5Cl_3$ und $\text{Є}_7H_4Cl_4$ abgeschieden werden.

Benzoësäuretrichlorid. — Es bildet sich beim Erhitzen des Chlorbenzoyls mit Phosphorchlorid und Einleiten des Chlors in Chlorobenzol. Eine Untersuchung dieser Verbindung habe ich schon früher geliefert und jetzt nochmals den Siedepunkt und das spec. Gewicht eines mit gröfster Sorgfalt gereinigten Präparates festgestellt. Der Siedepunkt liegt bei 224° und das spec. Gewicht bei 14° ist 1,380.

Wird das Benzoësäuretrichlorid über erhitzten Natronkalk geleitet, so geht in die Vorlage fast reines Benzol über :

$$\text{Є}_7H_5Cl_3 + 2\,H_2\text{Ѳ} = \text{Є}_6H_6 + \text{ЄѲ}_2 + 3\,HCl.$$

Unter den Chlorsubstituten des Toluols kommen bei derselben Temperatur siedende Verbindungen vor, welche auch annähernd den der Formel $\text{Є}_7H_5Cl_3$ entsprechenden Chlorgehalt (54,3 pC.) besitzen. Ein zwischen 220 und 225° gewonnenes Destillat z. B. lieferte 51,2 pC. Cl. Die Meta-

morphosen derselben zeigten, dafs ihr Hauptbestandtheil Benzoësäuretrichlorid ist.

Einwirkung des Wassers in höherer Temperatur. — Bei mehreren Versuchen, mit Producten von verschiedenem Siedepunkt angestellt, wurde auf 140 bis 190° erhitzt. Benzoësäure wurde jedesmal gebildet, zugleich mit etwas Bittermandelöl und Chlorbenzoësäure (von beigemengtem Chlorobenzol und Tetrachlortoluol herrührend); die Benzoësäure wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und konnte leicht an ihren Eigenschaften erkannt werden. Bei einer Analyse lieferten :

0,203 Grm. 0,3065 Kohlensäure und 0,095 Wasser = 68,0 pC. Ɵ und 5,2 pC. H. Benzoësäure verlangt 68,8 pC. Ɵ und 4,9 pC. H.

Eine bei 90 MM. Quecksilberdruck bei 150 bis 155° siedende Flüssigkeit, die mit Kalk geglüht 54,0 pC. Cl lieferte, wurde mit Wasser auf 200° erhitzt und in dem Wasser die gebildete Salzsäure mit Silberlösung bestimmt :

0,446 Grm. 16 Stunden auf 200° erhitzt lieferten 0,881 AgCl = 48,8 pC. Cl.

0,420 Grm. 24 Stunden auf 200° erhitzt lieferten 0,829 AgCl = 48,3 pC. Cl.

Absoluter Alkohol bildete bei vierstündigem Erhitzen auf 130° Chloräthyl, Benzoësäure (deren Calciumsalz dargestellt und analysirt wurde), Benzoësäureäther und Chlorbenzoësäureäther, letzterer von einer Verunreinigung mit $Ɵ_7H_4Cl_4$ herrührend. Die Trennung der beiden Aether konnte mit der geringen Menge Material nicht ausgeführt werden; ich will aber die Analyse eines solchen Gemenges hierhersetzen, welche über die beiden Bestandtheile desselben Aufschlufs giebt. Von der zwischen 205 und 210° siedenden Flüssigkeit lieferten :

0,2785 Grm. 0,671 Kohlensäure und 0,140 Wasser = 65,7 pC. Ɵ und 5,5 pC. H.

0,3125 Grm. 0,122 AgCl = 9,7 pC. Cl.

Berechnet man das Chlor auf Chlorbenzoësäureäther, so stimmt der Rest mit der Zusammensetzung des Benzoësäureäthers.

	Gefunden				Berechnet nach der Formel $C_9H_{10}O_2$
C	65,7	29,9	35,8	o. 72,8	72,0
H	5,5	2,5	3,0	6,1	6,6
Cl	9,7	9,7	—	—	—
O	19,1	8,8	10,3	21,1	21,4
	100,0	50,9	49,1	100,0	100,0.

Die Einwirkung des *Natriumalkoholats* lieferte Producte, die ich nicht hinlänglich trennen konnte, um ihre Natur festzustellen.

Wässeriges Ammoniak lieferte beim Erhitzen auf 130° Salmiak, Benzoësäure, Benzamid und Benzonitril. Die Erkennung dieser Verbindungen machte keine Schwierigkeiten (vgl. diese Annalen CXXXV, 82).

Anilin verhielt sich genau so, wie ich es früher beim Benzoësäuretrichlorid beschrieben habe. Die gut characterisirte Base $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2 \\ C_7'''H_5 \\ H\end{matrix}\right\}N_2$ wurde genauer untersucht.

Die aus heifsem Weingeist krystallisirenden Nadeln glichen vollkommen den aus Benzoësäuretrichlorid dargestellten; sie schmolzen bei 142° und es lieferten

0,1925 Grm. 0,596 Kohlensäure und 0,1105 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{19}H_{16}N_2$		Gefunden
C	228	83,8	83,8
H	16	5,9	6,3
N	28	10,3	—
	272	100,0.	

Von der salzsauren Verbindung $C_{19}H_{16}N_2$, HCl lieferten

0,285 Grm. 0,131 AgCl = 11,3 pC. Cl; die Formel verlangt 11,3 pC. Cl.

Trichlortoluol. — Setzt man die bei 230 bis 240° siedenden Producte des gechlorten Toluols einer niedrigen Temperatur aus, so scheiden sich schöne Krystalle ab, die durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden. Lange glasglänzende Säulen, die bei 75 bis 76° schmelzen und wieder erstarren und bei 237° unzersetzt sieden. Bei 16 stündigem Erhitzen mit Wasser auf 200 bis 220° werden sie nicht im Geringsten verändert.

0,203 Grm. lieferten 0,448 AgCl.

0,2165 Grm. lieferten 0,3465 Kohlensäure und 0,062 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $\text{Є}_7H_5Cl_3$		Gefunden
Є	84	43,1	43,6
H	5	2,6	3,2
Cl	106,5	54,3	54,4
	195,5	100,0.	

Eine dritte Verbindung der Formel $\text{Є}_7H_5Cl_3$ hat Naquet aus dem Toluol bei Einwirkung des Chlors erhalten. Sie ist eine bei etwa 240° siedende Flüssigkeit, die mit Wasser bei 200° keine Benzoësäure liefert, dagegen von weingeistiger Kalilösung schon bei 100° unter Bildung dieser Säure zersetzt wird. — Ich kann bestätigen, dafs eine bei angegebener Temperatur siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $\text{Є}_7H_5Cl_3$ aus den Chlorsubstituten des Toluols abzuscheiden ist, habe die Untersuchung derselben jedoch noch nicht so weit vollendet, dafs ich über ihre rationelle Formel im Klaren wäre.

IV. $\text{Є}_7H_4Cl_4$. — Der schon von mir beschriebenen, aus Chlorbenzoylchlorür und Phosphorchlorid resultirenden Verbindung von dieser Zusammensetzung, ist offenbar die Formel

$$\text{Є}_6H_4Cl(\text{Є}Cl_3)$$

Chlorbenzoësäuretrichlorid

beizulegen. Nach neueren Bestimmungen siedet sie bei 255° und besitzt bei 14° das spec. Gewicht 1,495.

Das *Tetrachlortoluol* $\mathrm{C_6HCl_4(CH_3)}$ wird aus den Chlorsubstituten des Toluols eben so wie das Trichlortoluol gewonnen. Es krystallisirt aus Aether in feinen Nadeln, die bei 96° schmelzen, bei 276°,5 sieden und bei sechszehnstündigem Erhitzen mit Wasser auf 200 bis 220° nicht angegriffen werden.

0,367 Grm. lieferten 0,916 AgCl = 61,1 pC. Cl;
$\mathrm{C_7H_4Cl_4}$ verlangt 61,7 „ „ .

Den 7. Mai 1866.

Ueber eine neue Klasse zusammengesetzter Harnstoffe;

von *A. Wurtz* *).

Als ich in meiner Abhandlung über den Pseudo-Amylalkohol die Einwirkung des jodwasserstoffsauren Amylens auf das cyansaure Silber beschrieb, erwähnte ich des cyansauren Amylens $(\mathrm{C_5H_{10}, H) CyO}$. Ich betrachtete diesen Aether als mit dem cyansauren Amyl $(\mathrm{C_5H_{11})CyO}$ isomer. Die im Folgenden mitzutheilenden Versuche lassen bezüglich dieser Isomerie keinen Zweifel.

Wie nämlich das cyansaure Amyl unter Aufnahme der Elemente des Ammoniaks Amylharnstoff giebt, so giebt das cyansaure Amylen unter denselben Umständen einen mit dem Amylharnstoff isomeren Harnstoff. Die mit dem cyansauren Amylen homologen Verbindungen, welche man leicht mittelst der Jodwasserstoffsäure - Verbindungen des Butylens, des Hexylens u. s. w. darstellen wird, werden mit dem Ammoniak

*) Compt. rend. LXII, 944.

Harnstoffe geben, die mit den von mir vor achtzehn Jahren dargestellten isomer sind. Ohne Zweifel bestehen zwischen diesen neuen Körpern und den eigentlich so genannten Harnstoffen dieselben Beziehungen, wie zwischen den Pseudo-Alkoholen und den Alkoholen, und für die zwischen allen diesen Producten statthabende Isomerie wird dieselbe Erklärung zulässig sein. Das Amylen bewahrt, in dem Pseudo-Alkohol und allen an ihn sich anschliefsenden Producten, eine gewisse Selbstständigkeit, welche Vorstellung sich in den folgenden Formeln ausspricht :

$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}(\Theta_5H_{10}, H)'\\H\end{matrix}\right\}\Theta$
Amylalkohol	Pseudo-Amylalkohol
$\left.\begin{matrix}(\Theta\Theta)''\\(\Theta_5H_{11})H\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}(\Theta\Theta)''\\(\Theta_5H_{10}, H)H\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$
Amylharnstoff	Pseudo-Amylenharnstoff.

Zur Darstellung des von dem cyansauren Amylen sich ableitenden Pseudo-Harnstoffs stellt man zunächst das cyansaure Amylen durch Behandlung des cyansauren Silbers mit jodwasserstoffsaurem Amylen dar. Nachdem man diese beiden Körper bei sehr niedriger Temperatur gemengt hat, erhitzt man und sammelt das Product in gut abgekühlten Vorlagen auf. Die destillirte Flüssigkeit, welche einen heftig reizenden Geruch hat, wird mit einem Ueberschusse von wässerigem Ammoniak geschüttelt. Bis zum andern Tage gesteht sie zu einer festen Masse, welche ein neuer Harnstoff ist. Man scheidet dieselbe von der ammoniakalischen Flüssigkeit, prefst sie zwischen Fliefspapier und läfst sie mit einer grofsen Menge Wasser sieden. Sie löst sich darin und krystallisirt bei dem Erkalten der Lösung in schönen Nadeln.

Diese Krystalle schmelzen gegen 151° *). In einer offenen Röhre erhitzt verflüchtigt sich der Pseudo-Harnstoff

*) Durch wiederholtes Schmelzen scheint der Schmelzpunkt herabgedrückt zu werden.

theilweise unter Bildung eines krystallinischen Sublimats, aber zugleich macht sich ein ammoniakalischer Geruch als Anzeichen theilweiser Zersetzung bemerkbar. Der neue Harnstoff ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; 1 Th. des Pseudo-Harnstoffs braucht zur Lösung 79,3 Th. Wasser von 27°.

Erhitzt man den Pseudo-Amylenharnstoff in zugeschmolzenen Röhren mit einer sehr concentrirten Lösung von Aetzkali, so spaltet er sich, bei 140 bis 150°, zu Kohlensäure, Ammoniak und einer flüssigen Base, die flüchtiger ist als das Amylamin, zu welchem sie in sehr merkwürdigen Beziehungen der Isomerie steht; ich werde sie nächstens als *Isoamylamin* genauer beschreiben.

Befeuchtet man die Krystalle des Pseudo-Amylenharnstoffs mit Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, so verwandeln sie sich in eine ölige schwere Flüssigkeit, welche eine Schichte unterhalb der sauren Flüssigkeit bildet. Dieselbe ist eine Salpetersäure-Verbindung. Während einiger Zeit in einer trockenen Atmosphäre erhalten, bedeckt sich diese Flüssigkeit mit einigen Krystallen; sie scheint unter diesen Umständen Salpetersäure zu verlieren. Die saure Mutterlauge, aus welcher sie sich abschied, giebt nach dem Eindampfen Krystalle von salpetersaurem Harnstoff. Also verliert bei der Einwirkung der überschüssigen Salpetersäure der Pseudo-Amylenharnstoff Amylen und wandelt er sich zu Harnstoff um, der mit der Salpetersäure vereinigt bleibt. Wir finden hier wieder diese Neigung, welche die Pseudo-Alkohole und alle an sie sich anschliefsende Producte besitzen: sich unter Hervorbringung der Kohlenwasserstoffe $\mathrm{G_nH_{2n}}$ zu spalten.

Das cyansaure Amylen selbst besitzt diese Neigung; im Augenblick, wo es sich bei der Einwirkung von jodwasserstoffsaurem Amylen auf cyansaures Silber bildet, spaltet es

sich theilweise zu Amylen und Cyansäure, die sich dem Hauptproduct der Reaction (cyansaurem Amylen) beimischen:

$$\left.\begin{matrix}Cy\\(\Theta_5H_{10}, H)\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta_5H_{10}.$$

Schüttelt man nämlich das Product mit Ammoniak, so entsteht immer, neben dem Pseudo-Amylenharnstoff, eine kleine Menge gewöhnlichen Harnstoffs, welche mit einem Theil des Pseudo-Harnstoffs in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Die ungleiche Löslichkeit der beiden Harnstoffe giebt das Mittel ab, sie leicht von einander zu trennen.

Da ich die Isomerie zwischen dem Pseudo-Amylenharnstoff und dem Amylharnstoff aufser Zweifel setzen wollte, habe ich den letzteren dargestellt und vergleichungsweise untersucht. Er krystallisirt in weifsen Blättern, welche stark glänzend und leicht von den Nadeln zu unterscheiden sind, welche die isomere Verbindung bildet. Er ist etwa dreimal löslicher in Wasser, als die letztere; 1 Th. Amylharnstoff braucht zur Lösung 28,1 Th. Wasser von 27°. Er schmilzt bei 120°. Mit Salpetersäure befeuchtet bildet er eine flüssige salpetersaure Verbindung.

Einwirkung des Kali's auf das cyansaure Amylen. — Bekanntlich spaltet sich das cyansaure Amyl bei der Einwirkung von Aetzkali zu Kohlensäure und Amylamin. Das mit ihm isomere cyansaure Amylen erleidet nicht eine ähnliche Zersetzung; es wandelt sich unter diesen Umständen zu einem Harnstoff um, welcher die Zusammensetzung des Pseudo-Diamylenharnstoffs besitzt:

$$2[\Theta N(\Theta_5H_{10}, H)\Theta] + 2\,KH\Theta = \left.\begin{matrix}(\Theta\Theta)''\\(\Theta_5H_{10}, H)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + K_2\Theta\Theta_3.$$

cyans. Amylen	Pseudo-Diamylen-Harnstoff	kohlens. Kalium.

Dieser Körper sublimirt in den zugeschmolzenen Kolben, in welchen man die Operation vornimmt, zu schönen farb-

losen Nadeln. Man reinigt ihn durch Auflösen in Alkohol und Zusetzen von Wasser, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt; der neue Harnstoff scheidet sich dann in schönen glänzenden Nadeln aus. Er ist sehr flüchtig. In einer Röhre erhitzt sublimirt er, ohne zu schmelzen, zu einem Netzwerk sehr feiner und leichter Nadeln. Er ist fast unlöslich in Wasser. Er löst sich in Salpetersäure, und diese Lösung wird durch Wasser gefällt. Er wird durch Kali bei der Temperatur des siedenden Oeles nicht angegriffen.

Läfst man das cyansaure Amylen mit Wasser zusammen stehen, so spaltet es sich zu Kohlensäure und einem Harnstoff, welcher die Zusammensetzung des vorhergehenden besitzt.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

Sechste Abhandlung.

Ueber das Verhalten der Homologen des Benzols gegen Chlor;

von *F. Beilstein* und *P. Geitner*.

Cannizzaro *) hat bekanntlich die interessante Beobachtung gemacht, dafs das einfach-gechlorte Toluol identisch ist mit der Chlorverbindung des Benzylalkohols. Aus Chlortoluol liefs sich essigsaures Benzyl und Benzylalkohol gewinnen. Abweichend vom indifferenten Chlorbenzol C_6H_5Cl

---

*) Diese Annalen XCVI, 246.

kann im Chlortoluol das Chlor leicht in doppelten Zersetzungen ausgewechselt werden. Von der Richtigkeit dieser Angaben hatten wir uns häufig überzeugt. Cannizzaro stellte das Chlortoluol dar durch mehrmaliges Destilliren von Toluol im Chlorstrome. Später schlug man meist den weniger umständlichen Weg ein, und leitete bei gewöhnlicher Temperatur Chlor in Toluol und erhielt ebenfalls das Cannizzaro'sche Chlortoluol. Auch dieses wurde bestätigt, wie denn überhaupt der Eine von uns *) gefunden zu haben glaubte, dafs Chlor auf dieselbe Weise, sowohl in der Kälte als in der Hitze, auf Toluol einwirke. Auffallenderweise blieb aber bei neueren Versuchen die Bildung des Chlortoluols aus. Herr W. Dammann hatte bereits vor $1^1/_2$ Jahren im hiesigen Laboratorium ein Präparat erhalten, das keineswegs die von Cannizzaro angegebenen Eigenschaften besafs. Es zeichnete sich vor diesem namentlich durch seine grofse Indifferenz gegen Cyankalium u. s. w. aus. Ein Paar Versuche lieferten uns rasch den Schlüssel zu diesen Erscheinungen. Wir machten nämlich die auffallende Entdeckung, dafs *Chlor auf Toluol ganz verschieden einwirkt, je nachdem man es in der Hitze oder in der Kälte darauf einwirken läfst.* Nur im ersteren Fall bildet sich das Cannizzaro'sche Chlortoluol von den bekannten Eigenschaften. Arbeitet man aber in der Kälte, so erhält man ein Chlortoluol, in welchem das Chlor mit derselben Festigkeit gebunden ist, wie im gechlorten Benzol oder in der Chlorbenzoësäure. Bei der Einwirkung des Chlors auf Toluol wird viel Wärme frei. Trägt man daher nicht für besondere Abkühlung Sorge, so kann, namentlich bei Versuchen in gröfserem Mafsstabe, das Toluol sich fast bis zum Sieden erhitzen **). In diesem

*) Diese Annalen CXVI, 338.

**) Aus diesem Verhalten erklärt sich nun sehr natürlich, wie man

Fall entsteht nur Cannizzaro's Chlortoluol, welches wir, um Verwechselung zu vermeiden, fortan als *Chlorbenzyl* bezeichnen wollen. Man sieht nun leicht ein, dafs unter gewöhnlichen Verhältnissen sich bei der Einwirkung des Chlors auf Toluol Gemenge von Chlortoluol und Chlorbenzyl in wechselnder Menge bilden werden. Es wird ganz von der Temperatur des Toluols, Menge der Substanz und Geschwindigkeit des Chlorstroms abhängen, ob sich vorzugsweise die eine oder andere Substanz bildet. Wir haben bei unseren ersten Versuchen das Toluol nur durch kaltes Wasser abgekühlt, und erhielten daher stets Chlortoluol, gemengt mit Chlorbenzyl. Man kann sich von der Natur dieses Gemenges sehr leicht durch Behandeln desselben mit Chromsäure überzeugen. Chlorbenzyl geht nämlich dabei in *Benzoësäure*, das Chlortoluol aber in *Chlordracylsäure* über, zwei Säuren, die sich durch ihre aufserordentlich verschiedene Löslichkeit in Wasser leicht trennen lassen. Obgleich wir keinen besonderen Versuch angestellt haben, so zweifeln wir doch nicht, dafs wenn das Toluol durch ein Kältegemisch abgekühlt wird, sich *nur* Chlortoluol bilden wird. Wir haben diesen umständlichen Weg nicht eingeschlagen, weil wir sehr bald ein viel einfacheres Mittel fanden, Chlortoluol chemisch rein darzustellen. Es beruht dieses auf der Anwendung des *Jods*. Hugo Müller *) hat bekanntlich die werthvolle Entdeckung gemacht, dafs die Chlorsubstitutionen bei Gegenwart von Jod viel glatter und regelmäfsiger erfolgen, als durch Chlor allein. Wendet man dieses Verfahren auf Toluol an, leitet man also in mit Jod versetztes Toluol Chlor ein, so beobachtet man

---

früher (siehe oben) zur Annahme verleitet werden konnte, dafs das Chlor in der Hitze und in der Kälte gleichförmig auf Toluol einwirke.

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1862, S. 415.

die interessante Thatsache, dafs *sich in diesem Fall unter allen Umständen nur Chlortoluol bildet.* Selbst wenn man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, entsteht doch kein Chlorbenzyl. Die Reindarstellung des letzteren bietet nach dem Obigen keine Schwierigkeiten. — Sobald durch siedendes Toluol Chlor geleitet wird, entsteht nur Chlorbenzyl. Man braucht nicht einmal stets die Flüssigkeit im vollen Sieden zu erhalten. Wir haben gefunden, dafs schon eine verhältnifsmäfsig geringe Erwärmung hinreicht, um die Bildung des Chlortoluols zu verhindern, wie denn überhaupt die Darstellung des Chlorbenzyls viel leichter und bequemer gelingt, als diejenige des Chlortoluols.

1. *Chlortoluol*, $C_6H_4Cl(CH_3)$.

Die Bildung und Darstellung dieses Körpers ist oben erläutert. Man leitete in mit Jod versetztes Toluol die berechnete Menge Chlor. Das Product wird der fractionirten Destillation unterworfen, das unter 140° Uebergehende wieder mit Chlor behandelt und so fortgefahren, bis eine genügende Menge über 140° siedender Substanz vorhanden ist. Man gewinnt dann leicht zwischen 157 und 158° siedendes Chlortoluol, welches noch durch etwas Jod verunreinigt ist. Es ist ein Uebelstand bei dieser Methode, dafs sich neben den Chlorsubstitutionsproducten gleichzeitig Jodderivate bilden, die nur schwer zu entfernen sind. Am Besten wahrscheinlich noch durch Erhitzen des Präparates mit Jodwasserstoff. Wir haben unser Chlortoluol, zur Entfernung der Jodbeimengung, so lange in die Sonne gestellt, bis dadurch kein Jod mehr in Freiheit gesetzt wurde. Dann wurde mit Kali gewaschen, entwässert und rectificirt.

1) 0,2047 Grm. gaben 0,4965 CO_2 und 0,1019 H_2O.

2) 0,2030 Grm. gaben 0,2278 AgCl.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
C_7	84	66,4	66,2	—
H_7	7	5,5	5,5	—
Cl	35,5	28,1	—	27,8
	126,5	100,0.		

Das Chlortoluol zeigt gegen Reagentien dieselbe Beständigkeit wie das Chlorbenzol. Es wird weder von Cyankalium, noch Schwefelkalium oder Silbersalzen angegriffen. Löst man es in rauchender Salpetersäure, so erhält man *Nitro-Chlortoluol*, das flüssig ist und sich destilliren läfst. Die interessanteste Umwandlung erleidet es durch Chromsäure, es wird hierdurch in *Chlordracylsäure* $C_8H_4Cl(CO.HO)$ übergeführt, eine Reaction, die vollständig mit dem Verhalten des Nitrotoluols übereinstimmt.

Kocht man Toluol mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich neben *Nitrobenzoësäure* die mit dieser isomere *Nitrodracylsäure.* Die Entstehung beider Säuren erklärt sich daraus, dafs einerseits Toluol zu Benzoësäure oxydirt wird, welche dann in Nitrobenzoësäure übergeht. Andererseits geht aber die Hauptmenge des Toluols in Nitrotoluol über, welches offenbar durch die rauchende Salpetersäure in *Nitrodracylsäure* verwandelt wird. Letztere Säure erscheint daher als das einfache Oxydationsproduct des Nitrotoluols, und es war vorauszusehen, dafs sie auch auf andere Weise aus dem Nitrotoluol zu erhalten sein würde. Der Versuch hat dieses vollkommen bestätigt. Herr Dr. W. Dammann hat schon früher auf unsere Veranlassung Nitrotoluol mit Chromsäuremischung behandelt und dadurch sehr reine Nitrodracylsäure erhalten. Man erhitzt dazu in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben ein Gemenge von 10 Thln. Nitrotoluol, 40 Thln. Kalium-Bichromat und 55 Theilen Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt wird. Das Nitro-

toluol wird rasch angegriffen; sobald das Gemisch grün geworden ist, destillirt man das unangegriffene Nitrotoluol mit den Wasserdämpfen ab, filtrirt den Rückstand nach dem Erkalten und kocht ihn wiederholt mit Sodalösung aus. Die alkalischen Lösungen werden concentrirt und mit Salzsäure gefällt. Die gefällte Säure war schon nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein. Sie zeigte den Schmelzpunkt (238°) und alle Eigenschaften der Nitrodracylsäure. Es wurde daraus das Kalksalz dargestellt und analysirt. Das bei 115° getrocknete Salz enthielt 10,9 pC. Ca, berechnet 10,8 pC. Ca.

Die Oxydation des Nitrotoluols mit Chromsäure giebt ein sehr bequemes Mittel ab, um sich rasch reine Nitrodracylsäure zu verschaffen. Mit grofsem Nutzen wendet man dasselbe Verfahren an, um die anderen Derivate und Homologen der Nitrodracylsäure darzustellen.

Behandelt man *Chlortoluol* in derselben Weise mit Chromsäurelösung, so wird es in *Chlordracylsäure* $C_7H_5ClO_2$ übergeführt. Die durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Fällen der stark verdünnten Lösung mit Salzsäure gereinigte Säure zeigte den Schmelzpunkt (236°) und alle Eigenschaften der schon früher *) aus Azo-Amidodracylsäure erhaltenen Chlordracylsäure.

0,2404 Grm. gaben 0,2209 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	22,7	22,7.

Das daraus dargestellte *chlordracylsaure Calcium* zeigte die Krystallform, Löslichkeit und denselben Wassergehalt wie das früher erhaltene Salz *) $(C_7H_4ClO_2)_2Ca + 3\,H_2O$.

0,5191 Grm. gaben 0,0700 CaO.

	Berechnet	Gefunden
Ca	9,9	9,6.

*) Diese Annalen CXXXIII, 243.

Es ergiebt sich also aus diesem Versuch, dafs im Nitrotoluol die Untersalpetersäure an derselben Stelle steht, wie im Chlortoluol das Chlor.

2. *Chlorbenzyl*, $C_6H_5(CH_2Cl)$.

Dieses ist der bisher Chlortoluol genannte Körper. Seine Darstellungsweise wurde oben angeführt. Derselbe unterscheidet sich vom isomeren Chlortoluol nicht blofs durch seinen höheren Siedepunkt, sondern auch durch die Leichtigkeit, mit welcher das Chlor aus demselben eliminirt werden kann. Er dient als Ausgangspunkt für die Darstellung der Benzylverbindungen. Nicht minder characteristisch ist sein Verhalten gegen Chromsäure. Es wird dadurch leicht und vollständig in *Benzoësäure* übergeführt. Verfährt man in der mehrfach angedeuteten Weise und reinigt die Säure in passender Art, so erhält man chemisch reine *Benzoësäure*. Wir haben zum Ueberflufs noch das Calciumsalz dargestellt und analysirt. Es zeigte sich völlig übereinstimmend mit benzoësaurem Calcium $(C_7H_5O_2)_2Ca + 3\,H_2O$.

0,6656 Grm. verloren bei 120° 0,1029 H_2O und gaben 0,1119 CaO.

	Berechnet		Gefunden
$(C_7H_5O_2)_2$	242	85,8	—
Ca	40	14,2	14,2
	282	100,0	
$3\,H_2O$	54	16,1	15,5
	336.		

3. *Nitro-Benzylchlorid*, $C_6H_4(NO_2)(CH_2Cl)$.

Löst man Chlorbenzyl in rauchender Salpetersäure, so fällt auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung ein Oel heraus, das bald zu einer weichen Masse erstarrt. Bringt man dieselbe auf ein trockenes Filter, so bleiben Krystalle zurück, während zugleich eine nicht unbedeutende Menge eines Oeles abtropft. Die Krystalle werden zwischen Fliefspapier abge-

prefst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sehr schöne glänzende blätterige Krystalle, die bei 71° schmelzen. Sie sind nitrirtes Benzylchlorid.

1) 0,2295 Grm. gaben 0,4178 CO_2 und 0,0865 H_2O.

2) 0,2660 Grm. gaben 0,215 AgCl.

	Berechnet		Gefunden 1)	Gefunden 2)
C_7	84	49,0	49,6	—
H_6	6	3,5	4,2	—
Cl	35,5	20,7	—	20,0
N	14	8,1	—	—
O_2	32	18,7	—	—
	171,5	100,0.		

Da Chlorbenzyl leicht in Benzylalkohol und in Benzoësäure übergeführt werden kann, so glaubten wir anfangs, das nitrirte Chlorbenzyl gehöre der Reihe der *Nitrobenzoësäure* an. Behandelt man es aber mit Chromsäure, so geht es sehr leicht in *Nitrodracylsäure* über. Demnach übt das Chlor im Methyl des Toluols keinen Einflufs auf die Stellung der Untersalpetersäure im Phenyl aus.

Es wurde oben erwähnt, dafs neben den Krystallen des nitrirten Chlorbenzyls stets viel eines Oeles gewonnen wird. Nach langem Stehen scheiden sich aus demselben noch Krystalle von Nitro-Benzylchlorid aus. Da es in Alkohol viel weniger löslich ist, als letzteres, so wurde es durch wiederholtes Lösen in heifsem Alkohol und Ausscheiden beim Erkalten zu reinigen gesucht. Bei der Destillation zersetzt es sich. Eine vorläufige Analyse ergab 51,8 pC. C und 4,0 pC. H. Ueber die Natur desselben werden wir später berichten und wollen einstweilen nur mittheilen, dafs es beim Behandeln mit Chromsäure ein Säuregemisch liefert, von welchem der gröfste Theil ebenfalls aus *Nitrodracylsäure* bestand.

Man kann das Nitro-Benzylchlorid betrachten als die Chlorverbindung eines *Nitrobenzylalkohols* :

$C_6H_4(NO_2)(CH_2 . HO)$.

Wir würden darin den Repräsentanten eines nitrirten Alkohols besitzen, wie das Nitro-Bittermandelöl der zur Nitrobenzoësäure gehörige Aldehyd ist. Vom Nitro-Alkohol ausgehend werden sich dann mehrere Reihen neuer organischer Verbindungen darstellen lassen. Wir sind gegenwärtig mit der Untersuchung aller dieser Körper beschäftigt.

Seitdem das Toluol als Methylbenzol $C_6H_5(CH_3)$ erkannt worden ist, bietet die Erklärung der im Obigen aufgezählten Thatsachen keine Schwierigkeiten mehr. Behandelt man das Toluol *in der Kälte*, oder bei Gegenwart von Jod, mit Chlor, so tritt das Chlor an die Stelle von Wasserstoff im Phenyl, und man erhält Chlortoluol $C_6H_4Cl(CH_3)$, in welchem das Chlor also dieselbe Stellung hat wie im gechlorten Benzol. Der Körper hält daher das Chlor mit derselben Festigkeit gebunden wie das gechlorte Benzol. Das Verhalten des Chlortoluols gegen Chromsäure ergiebt sich aus der Gleichung:

$$\underset{\text{Chlortoluol}}{C_6H_4Cl(CH_3)} + O_2 = \underset{\text{Chlordracylsäure.}}{C_6H_4Cl(CO . HO)} + H_2O$$

Behandelt man das Toluol *in der Siedehitze* mit Chlor, so tritt das Chlor an die Stelle von Wasserstoff im Methyl, man erhält *Chlorbenzyl* $C_6H_5(CH_2Cl)$, in welchem also das Chlor dieselbe Stellung einnimmt, wie im Chlormethyl und überhaupt in den s. g. Fettkörpern. Das Chlor ist daher auch eben so locker gebunden wie in diesen, und kann leicht in doppelten Zersetzungen ausgewechselt werden. Die Oxydation des Chlorbenzyls durch Chromsäure wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$\underset{\text{Chlorbenzyl}}{C_6H_5(CH_2Cl)} + O_2 = \underset{\text{Chlorbenzoyl}}{C_6H_5(CO . Cl)} + H_2O \quad \text{und}$$

$$C_6H_5(CO . Cl) + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5(CO . HO)} + HCl.$$

Brom scheint auf die Homologen des Benzols viel einfacher einzuwirken, als Chlor. Aus den Eigenschaften des

von Glinzer und Fittig beschriebenen *) *Mono-Bromtoluols* ergiebt sich, dafs diesem Körper die rationelle Formel $C_6H_4Br(CH_3)$ zukommt. Ein dem Chlorbenzyl entsprechendes *Brombenzyl* $C_6H_5(CH_2Br)$ wurde aus theoretischen Gründen vermuthet. Es ist inzwischen von Kekulé **) aus Benzylalkohol dargestellt worden.

Chlortoluol	$C_6H_4Cl(CH_3)$	15[illegible]°	Chlorbenzyl	$C_6H_5(CH_2Cl)$	176°.
Bromtoluol	$C_6H_4Br(CH_3)$	179°	Brombenzyl	$C_6H_5(CH_2Br)$	199°.

Es erklärt sich nun sehr natürlich, warum das Radical *Benzyl*, $C_6H_5(CH_2)$, nur aus s. g. Chlortoluol (Chlorbenzyl), nicht aber aus Bromtoluol dargestellt werden konnte. Eben so warum wiederum umgekehrt zur Darstellung von Methyl- oder Aethyl-Toluol nur Bromtoluol, nicht aber Chlorbenzyl tauglich ist ***). Man hat in der That : $C_6H_4Br(CH_3) + CH_3J + Na_2 = C_6H_4(CH_3)_2 + NaJ + NaBr$.

4. *Dichlortoluol*, $C_6H_3Cl_2(CH_3)$.

Ueber Dichlortoluol liegen bereits einige Untersuchungen vor †). Nach den neuen Erfahrungen ist aber der Werth dieser Arbeiten ein sehr untergeordneter, da man offenbar stets mit einem Gemenge verschiedener isomerer Derivate gearbeitet hat. Berücksichtigt man die so sehr verschiedenen Eigenschaften der Substitutionsproducte des Toluols, welche sich aus der verschiedenen Stellung des Chlors im Toluol ergeben, so sind folgende drei isomere Fälle für Dichlortoluol möglich :

$C_6H_3Cl_2(CH_3)$	$C_6H_4Cl(CH_2Cl)$	$C_6H_5(CHCl_2)$
Dichlor-Toluol	Gechlortes Chlorbenzyl	Benzylal-Chlorid.

---

*) Diese Annalen CXXXVI, 301.

**) Daselbst CXXXVII, 190.

***) Daselbst CXXXVI, 303.

†) Daselbst CXVI, 336 und Supplementbd. II.

Von diesen drei Isomeren ist das *Benzylal-Chlorid* *) (Bittermandelöl-Chlorid) am Genauesten untersucht. Seine *beiden* Chloratome treten bei doppelten Zersetzungen mit grofser Leichtigkeit aus. — Vielleicht entsteht es, wenn man Chlor anhaltend in siedendes Toluol leitet.

Was bisher Dichlor-Toluol genannt wurde, scheint vorzugsweise aus *gechlortem Benzylchlorid* bestanden zu haben. So erhielt der Eine von uns früher **), beim Behandeln dieses Körpers mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, schöne glänzende Krystalle eines Körpers C_7H_7ClS.

$$C_6H_4Cl(CH_2Cl) + KHS = C_6H_4Cl(CH_2 . HS) + KCl.$$

Und Naquet ***) stellte durch Behandeln des s. g. Dichlortoluols mit alkoholischem Kali einen Körper $C_9H_{11}ClO$ dar.

$$C_6H_4Cl(CH_2Cl) + C_2H_5KO = C_6H_4Cl(CH_2 . C_2H_5O) + KCl.$$

Ein *reines gechlortes Chlorbenzyl* wird sich darstellen lassen entweder durch Behandeln von Chlortoluol mit Chlor in der Siedehitze, oder durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Chlorbenzyl. Vielleicht sind aber die auf diese zwei Arten erhaltenen Producte nur isomer. Ein Körper $C_6H_4Cl(CH_2Cl)$ könnte z. B. der Reihe der Chlorbenzoësäure, der andere derjenigen der Chlordracylsäure entsprechen.

Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2(CH_3)$ entsteht leicht, wenn Chlor bei Gegenwart von Jod auf Toluol einwirkt. Man erhält eine bei etwa 196° siedende Flüssigkeit, in welcher *beide Chloratome* mit derselben Festigkeit gebunden sind, wie im Chlor-

---

*) Der Name *Chlorbenzol* für diesen Körper kann, ohne zu steten Verwechselungen Veranlassung zu geben, nicht länger beibehalten werden.

**) Diese Annalen CXVI, 346.

***) Daselbst Supplementbd. II, 250.

toluol. Behandelt man Dichlortoluol mit Chromsäure, so erhält man *Dichlordracylsäure*, $C_7H_4Cl_2O_2$, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Dichlortoluol}}{C_6H_3Cl_2(CH_3)} + O_3 = \underset{\text{Dichlordracylsäure.}}{C_6H_3Cl_2(CO.HO)} + H_2O$$

Die ausführliche Beschreibung der Isomeren $C_7H_6Cl_2$ und der höheren Chlorderivate des Toluols wird den Gegenstand einer nächsten Abhandlung bilden.

Was wir vom Toluol nachgewiesen haben, bleibt nicht auf diesen Kohlenwasserstoff beschränkt. Herr Vollrath hat bereits aus dem *Xylol* zwei Derivate $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2Cl\end{matrix}\right.$ und $C_6H_3Cl\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ dargestellt, welche genau in derselben Beziehung zu einander stehen, wie Chlortoluol und Chlorbenzyl. Für das *Cumol* findet zweifelsohne dasselbe statt. Auch wäre es interessant, die Homologen des Sumpfgases in gleicher Weise zu untersuchen. Wenden wir unsere Erfahrungen auf andere Kohlenwasserstoffe an, z. B. *Naphtalin*, so werden sich nun die zahlreichen isomeren Chlornaphtaline Laurent's in einfacher Weise einzeln rein darstellen lassen. Das abwechselnde Behandeln der Kohlenwasserstoffe mit Chlor in der Siedehitze und in der Kälte, oder bei Gegenwart von Jod, giebt daher einen neuen und erfolgreichen Weg an zur Erforschung der Constitution der aromatischen Verbindungen.

Laboratorium in Göttingen.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor Kolbe.

XLII. Ueber die Producte der Einwirkung wasserfreier Alkohole auf Dreifach-Chlorphosphor;

von *Nicolaus Menschutkin.*

Aethylphosphorigsäurechlorür.

Wird in einer Retorte mit aufrecht gestelltem Kühler Dreifach-Chlorphosphor mit der äquivalenten Menge wasserfreien Alkohols vermischt, so erfolgt eine äufserst heftige Reaction und Ströme von Chlorwasserstoff entweichen. Es ist rathsam, die Retorte abzukühlen und den wasserfreien Alkohol tropfenweise, unter häufigem Schütteln, hinzuzufügen. Zuletzt erwärmt man die Retorte im Wasserbade, um die Salzsäure zu verjagen, und unterwirft hierauf die Flüssigkeit der Destillation, wobei die Gesammtmenge derselben zwischen 90 und 125° übergeht. Gegen Ende der Destillation scheidet sich unter starkem Aufblähen der Masse ziemlich viel Phosphor ab. Durch Fractioniren bekommt man einen flüssigen Körper, der ziemlich constant bei 117 bis 118° siedet; bei jeder Destillation wird indessen ein unbedeutender Theil zersetzt, indem sich Phosphor abscheidet und Salzsäure entweicht. Das so erhaltene Product ist Aethylphosphorigsäurechlorür. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,485 Grm. gaben im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure oxydirt 0,380 pyrophosphorsaure Magnesia = 21,87 pC. Phosphor.

II. 0,427 Grm. gaben beim Verbrennen 0,251 Kohlensäure und 0,186 Wasser = 16,03 pC. Kohlenstoff und 3,58 pC. Wasserstoff.

III. 0,2585 Grm. gaben 0,156 Kohlensäure und 0,081 Wasser = 16,45 pC. Kohlenstoff und 3,48 pC. Wasserstoff.

IV. 0,4065 Grm. gaben mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr zersetzt 0,799 Chlorsilber und 0,003 metallisches Silber = 48,86 pC. Chlor.

Berechnet			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
P	31	21,09	21,87	—	—	—
C_2	24	16,32	—	16,03	16,45	—
H_5	5	3,40	—	3,53	3,48	—
Cl_2	71	48,29	—	—	—	48,86
O	16	10,91	—	—	—	—
	147	100,00.				

Die Formel $PC_2H_5OCl_2$ findet auch in der Dampfdichte Bestätigung :

Gewicht des Ballons mit Luft . . .	47,855 Grm.
Gewicht des Ballons mit Dampf . .	48,817 Grm.
Temperatur beim Wägen	16°
Temperatur beim Zuschmelzen . . .	171°
Capacität des Ballons	821 CC.
Zurückgebliebene Luft	0 CC.
Barometerstand	753 MM.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Dampfdichte zu 5,339, während die Theorie 5,093 verlangt. Die Dampfdichte wurde durch einen unbedeutenden Phosphorrückstand zu hoch gefunden.

Das Aethylphosphorigsäurechlorür ist eine wasserhelle, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit, die unter unbedeutender Zersetzung constant bei 117° siedet. Es ist schwerer als Wasser. Sein specifisches Gewicht wurde bei 0° = 1,316 gefunden. Von Wasser wird es leicht zersetzt und raucht defshalb an der Luft. Sein Geruch ist dem des Dreifach-Chlorphosphors äufserst ähnlich.

Die Bildung des Aethylphosphorigsäurechlorürs wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$PCl_3 + C_2H_6O = PC_2H_5OCl_2 + HCl.$$

In Wirklichkeit ist indessen die Reaction lange nicht so einfach. Aufser Salzsäure bildet sich auch Chloräthyl, und gegen Ende der ersten Destillation wird unter Aufblähen der Masse beträchtlich viel Phosphor abgeschieden. Immerhin bekam ich bei allen Operationen zwischen 40 und 50 pC. der theoretischen Menge an Aethylphosphorigsäurechlorür.

Ich habe zunächst die Einwirkung von Wasser auf diesen Körper untersucht. Beide wirken sehr heftig auf einander ein. Wird das Product auf dem Wasserbade vom überschüssigen Wasser und Salzsäure befreit und zuletzt unter dem Exsiccator über Schwefelsäure gebracht, so erhält man eine schneeweifse krystallinische Masse, welche reine phosphorige Säure ist. Auch durch sofortiges Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Baryt und nachheriges Eindampfen auf dem Wasserbade gelang es nicht, das Aethyl in der Verbindung zu behalten.

Einwirkung von Brom. — Brom wirkt äufserst lebhaft auf das Aethylphosphorigsäurechlorür, wefshalb man das Brom tropfenweise zusetzen und für gute Abkühlung sorgen mufs. Jeder Tropfen Brom bringt ein Zischen hervor und die rothe Farbe verschwindet augenblicklich. Dabei bildet sich keine Spur Bromwasserstoffsäure. Nachdem man genau zwei Aequivalente von Brom zugetröpfelt hat, verschwindet bei weiterem Zusatz von Brom die Farbe desselben nicht mehr. Ein Ueberschufs an Brom läfst sich durch vorsichtiges Zugiefsen einiger Tropfen des Aethylphosphorigsäurechlorürs leicht ausgleichen. Durch Fractioniren kann man die Flüssigkeit sehr leicht in zwei Portionen, eine bei 40 bis 50° und eine zweite bei 130 bis 140° siedende, trennen.

Die erste Portion wurde mit Wasser vermischt. Es war kaum eine Reaction zu bemerken, die Flüssigkeit sank einfach zu Boden. Sie wurde abgehoben, getrocknet und

destillirt. Der Siedepunkt blieb constant bei 40°. Dieser Siedepunkt, so wie der characteristische Geruch und die grün gesäumte Flamme beim Verbrennen, liefsen den Körper gleich als Bromäthyl erkennen und machten eine Analyse desselben vollkommen überflüssig.

Durch fractionirte Destillation der zweiten Portion erhielt ich eine constant bei 135 bis 137° siedende Verbindung. Die Analyse derselben hat Zahlen gegeben, welche zur Formel $P\Theta Cl_2Br$ führen. Der Körper ist also Phosphoroxychlorbromür.

I. 1,3485 Grm. gaben mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr zersetzt 0,761 pyrophosphorsaure Magnesia = 15,76 pC. Phosphor.

II. 0,809 Grm. gaben mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr zersetzt 1,940 Chlor- und Bromsilber = 76,22 pC. Chlor + Brom. 0,929 von diesen haben bei der Behandlung mit Chlor in einer Kugelröhre 0,0865 an Gewicht verloren. 1,940 würden also 0,18063 verlieren, entsprechend 0,7623 Bromsilber = 40,09 pC. Brom und 36,13 pC. Chlor.

	Berechnet			Gefunden I.	Gefunden II.	
P	31	15,66		15,76	—	
Cl_2	71	35,85	76,25	—	36,13	76,22
Br	80	40,40		—	40,09	
Θ	16	8,09		—	—	
	198	100,00.				

Die Dampfdichte ergab folgendes Resultat :

Gewicht des Ballons mit Luft . . .	41,0825 Grm.
Gewicht des Ballons mit Dampf . .	42,3255 Grm.
Temperatur beim Wägen	16°
Temperatur beim Zuschmelzen . . .	221°
Capacität des Ballons	303 CC.
Zurückgebliebene Luft	0 CC.
Barometerstand	751 MM.

Die gefundene Dampfdichte ist 7,520, während die theoretische 6,86 beträgt. Diese Differenz findet theils dadurch eine Erklärung, dafs ein fester Rückstand im Ballon blieb, theils auch dadurch, dafs die Bestimmung der Capacität des Ballons ungenau wird, weil das Quecksilber auf die Verbindung einwirkt und als Chlor-Bromquecksilber im Ballon zurückbleibt.

Das Phosphoroxychlorbromür ist eine wasserhelle, sehr bald gelb werdende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 135 bis 137° siedet und viel schwerer als Wasser ist. Das specifische Gewicht beträgt bei 0° 2,059. Von Wasser wird es sofort, wenn auch nicht lebhaft, unter Bildung von Phosphorsäure zersetzt.

Die Einwirkung von Brom auf das Aethylphosphorigsäurechlorür geht nach folgender Gleichung vor sich :

$$P\Theta_2H_5\Theta Cl_2 + Br_2 = \Theta_2H_5Br + P\Theta Cl_2Br.$$

Diese Zersetzung ist vollkommen glatt, so dafs von beiden Producten theoretische Mengen erhalten werden.

Jod scheint auf das Aethylphosphorigsäurechlorür in gleicher Weise einzuwirken. Es wird Jodäthyl gebildet, aber es ist mir nicht gelungen, die entsprechende Phosphoroxychlorjodverbindung zu gewinnen.

Butylphosphorigsäurechlorür.

Diese Verbindung wurde gelegentlich einer Darstellung von Butylchlorür (aus zwei Aequivalenten Dreifach-Chlorphosphors und drei Aequivalenten Butylalkohol) erhalten. Aus der Portion des Rohproducts, welche über 130° siedete, wurde die Verbindung von 154 bis 156° Siedetemperatur abgeschieden. Da indefs der angewandte Butylalkohol sehr viel Amylalkohol enthielt, so wurde auch die Amylverbindung gebildet und dadurch das Fractioniren erschwert. Die Analyse zeigt, dafs das Butylphosphorigsäurechlorür noch

etwas von der Amylverbindung beigemengt enthielt. Die kleine Menge des Materials liefs weiteres Fractioniren nicht zu.

I. 0,301 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,309 Kohlensäure und 0,152 Wasser = 27,99 pC. Kohlenstoff und 5,62 pC. Wasserstoff.

II. 0,319 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,5185 Chlorsilber und 0,004 metallisches Silber = 40,62 pC. Chlor.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
P	31	17,71	—	—
C_4	48	27,42	27,99	—
H_9	9	5,14	5,62	—
O	16	9,16	—	—
Cl_2	71	40,57	—	40,62
	175	100,00.		

Das Butylphosphorigsäurechlorür ist eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 154 bis 156° constant siedet. Das specifische Gewicht wurde bei 0° = 1,191 gefunden. Sein Geruch ist dem des Dreifach-Chlorphosphors und Chlorbutyls ähnlich.

Vom Wasser wird der Körper augenblicklich zersetzt in phosphorige Säure und Butylalkohol, den man sofort oben aufschwimmen sieht.

Amylphosphorigsäurechlorür.

Wie die vorhergehende Verbindung ist auch diese bei der Darstellung des Chloramyls aus Dreifach-Chlorphosphor und Amylalkohol gewonnen. 400 Grm. Amylalkohol gaben etwa 180 Grm. Chloramyl und 40 Grm. Amylphosphorigsäurechlorür. Aus der über 150° siedenden Portion des Rohproducts wurde letzteres nach einigen Destillationen als eine constant bei 173° siedende Flüssigkeit abgeschieden.

I. 0,256 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,2925 Kohlensäure und 0,1425 Wasser = 31,16 pC. Kohlenstoff und 6,18 pC. Wasserstoff.

II. 0,2385 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,3555 Chlorsilber und 0,0065 metallisches Silber = 37,76 pC. Chlor.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
P	31	16,40	—	—
$Є_5$	60	31,74	31,16	—
H_{11}	11	5,82	6,18	—
Ɵ	16	8,48	—	—
Cl_2	71	37,56	—	37,76
	189	100,00.		

Das Amylphosphorigsäurechlorür ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 173° siedet und fast ohne Rückstand destillirt. Sie ist schwerer als Wasser, hat bei 0° ein specifisches Gewicht von 1,109. Ihr Geruch erinnert an den des Dreifach-Chlorphosphors und des Chloramyls.

Auf Wasser wirkt das Amylphosphorigsäurechlorür ziemlich lebhaft ein, unter Bildung von Amylalkohol. Beim nachherigen Erhitzen im Wasserbad erfolgt vollständige Spaltung in Amylalkohol und phosphorige Säure. — Mit Brom ist die Reaction sehr stark. Die Producte sind wie bei dem Aethylphosphorigsäurechlorür : Bromamyl und Phosphoroxychlorbromür, nur ist es schwer beide zu trennen, da ihre Siedepunkte einander sehr nahe liegen.

Es gelang mir nicht, zwei Atome Chlor im Dreifach-Chlorphosphor durch Alkoholreste zu substituiren. Wenn man zwei Aequivalente Aethylalkohol mit einem Aequivalent Dreifach-Chlorphosphor zusammenbringt, so bekommt man fast ausschliefslich Phosphorigsäureäther, der bei der Destillation gröfstentheils zersetzt wird.

Die phosphorige Säure ist bis jetzt die einzige anorganische Säure, bei welcher man die Atomigkeit von der Basicität unterscheiden mufs. In dieser Beziehung ist sie

der Milchsäure ähnlich, wodurch die Vermuthung rege wird, dafs beide gleichwerthige Wasserstoffatome enthalten möchten. Indessen liefsen schon die bekannten Thatsachen solche Beziehungen bezweifeln. Um mir hierüber Gewifsheit zu verschaffen, habe ich die vorstehend beschriebenen Versuche ausgeführt.

Die Salze der phosphorigen Säure sind denen der mehratomigen Säuren vollkommen analog. Es existiren nur Salze mit einem und zwei Atomen Metall. Das dritte Wasserstoffatom der phosphorigen Säure läfst sich auf gewöhnliche Weise nicht durch Metalle vertreten; die physikalischen Eigenschaften der phosphorigsauren Alkalien lassen die Behandlung mit Kalium oder Natrium nicht zu, wodurch man aus dem milchsauren Natron das Dinatriumlactat bekommt.

Die Gegenwart des alkoholischen Wasserstoffs in der Milchsäure macht die Existenz von zweierlei Formen neutraler Aether und die Isomerie der Aethylomilchsäure mit dem monoäthylirten Aether möglich. Bei der phosphorigen Säure haben wir ebenfalls zweierlei neutrale Aether, die mit drei und die mit zwei Atomen Alkoholradicals. Die ersteren sind die von **Railton** entdeckten, $P(\Theta_2H_5)_3\Theta_3$ Aethyläther und $P(\Theta_5H_{11})_3\Theta_3$ Amyläther, welche die Fähigkeit des durch Metalle nicht vertretbaren Wasserstoffatoms, durch Alkoholradical ersetzt zu werden, auf's Klarste zeigen. Von der zweiten Form kennt man zur Zeit nur die von **Wurtz** dargestellte Verbindung $P(\Theta_5H_{11})_2H\Theta_3$, welche mit der diamylphosphorigen Säure isomer sein wird. Obgleich letztere noch nicht bekannt ist, so haben wir doch eine ihr ganz analoge Verbindung, die einbasische diäthylphosphorige Säure $P(\Theta_2H_5)_2H\Theta_3$ **Railton's**. So sehr nun die Derivate der phosphorigen Säure in diesen Punkten denen der Milchsäure ähneln, so stellen sich doch bei genauer Betrachtung des chemischen Verhaltens dieser Körper beträchtliche Differenzen

heraus. Während z. B. im Diäthyläther der Milchsäure die beiden Atome Aethyl ganz verschiedene Functionen haben, da das eine von ihnen so leicht ausgeschieden wird und die resultirende Aethylomilchsäure kaum den Character der Aethersäuren an sich trägt, weil sie sich so ungemein schwer in Alkohol und Säure spalten läfst, scheint im Gegentheil durchaus keine Differenz zwischen den einzelnen Aethylatomen des Phosphorigsäureäthers stattzufinden. Ganz regelmäfsige Reactionen führen uns durch die diäthylphosphorige und vermuthlich auch monoäthylphosphorige Säure zur phosphorigen. Ferner sind die letzteren Aethersäuren leicht in Alkohol und phosphorige Säure spaltbar und gleichen somit in dieser Beziehung den Aethersäuren der mehrbasischen Säuren.

Das Chlorür der phosphorigen Säure ist dem der Milchsäure auch nur der Formel und nicht dem chemischen Verhalten nach ähnlich. Während die beiden Chloratome im Chlorlactyl (Chlorpropionsäurechlorid) sehr scharf unterschieden werden können, verhalten sich die drei Chloratome im Dreifach-Chlorphosphor den Reagentien gegenüber vollkommen gleich. Bei der Behandlung mit Wasser werden sie sämmtlich durch Wasserreste substituirt, was beim Chlorlactyl nicht der Fall ist. Dieselbe Verschiedenheit herrscht auch zwischen dem Chlorpropionsäureäther und Aethylphosphorigsäurechlorür, in welchem letzteren die Chloratome ebenfalls durch Wasserreste substituirt werden können. Es sind also diesen Reactionen zufolge der Dreifach-Chlorphosphor und das Aethylphosphorigsäurechlorür den Chloriden der mehrbasischen Säure zur Seite zu stellen.

Der alkoholische Wasserstoff der Milchsäure kann bekanntlich durch Säureradicale substituirt werden; dafs dieses auch bei der phosphorigen Säure der Fall ist, beweist die Existenz der kürzlich von mir beschriebenen (diese Annalen CXXXIII, 317) acetopyrophosphorigen Säure $P_2(C_2H_3O)H_3O_5$.

Diese Säure liefert ferner einen Beweis für die Nichtgleichwerthigkeit der Wasserstoffatome in der phosphorigen Säure. Das neutrale acetopyrophosphorsaure Kali $P_2(C_2H_3O)HK_2O_5$ vermag an Stelle des Wasserstoffs kein Metall mehr aufzunehmen, und zeigt, dafs die acetopyrophosphorige Säure zweibasisch ist. Wären nun die drei Wasserstoffatome in der phosphorigen Säure gleichwerthig, so müfste die acetopyrophosphorige Säure dreibasisch sein. Diese Verbindung mufs also von der zweibasischen pyrophosphorigen Säure $P_2H_4O_5$ abgeleitet werden, und zeigt hiermit, dafs das Acetyl den durch die Metalle nicht vertretbaren Wasserstoff der phosphorigen Säure ersetzt.

Ich habe mich mehrmals bemüht, die acetophosphorige Säure darzustellen, allein ohne Erfolg. Nur bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf den Phosphorigsäureäther konnte man die Bildung der entsprechenden acetylirten Verbindung vermuthen, da sich hierbei sehr viel Chloräthyl bildet und das Product mit Schwefelsäure gekocht gleich den characteristischen Geruch nach Essigäther zeigt. Es ist mir jedoch nicht gelungen, den Körper rein zu bekommen.

Die für die Existenz des alkoholischen Wasserstoffs in der Milchsäure so wichtige Reaction mit der Bromwasserstoffsäure, wobei Brompropionsäure entsteht, giebt bei Anwendung auf phosphorige Säure kein Resultat. Die Bromwasserstoffsäure wirkt ganz und gar nicht darauf ein.

Fassen wir die Analogieen und Verschiedenheiten der beiden Säuren nochmals kurz zusammen. In beiden sind nicht alle basische Wasserstoffatome gleichwerthig: das ungleichwerthige Wasserstoffatom kann in beiden Säuren durch Alkoholradicale, durch Säureradicale und vermuthlich auch durch Alkalimetalle vertreten werden. Sobald aber diese Wasserstoffatome durch Elemente oder zusammengesetzte Gruppen ersetzt sind, sehen wir bei den Derivaten der Milch-

säure und der phosphorigen Säure entschiedene Verschiedenheiten. Die Phosphorigsäurederivate sind, wie wir gesehen haben, denen der mehrbasischen und nicht denen der mehratomigen Säuren ähnlich, woraus auf die mehr electropositive (basische) Natur des durch Metalle nicht vertretbaren Wasserstoffatoms der phosphorigen Säure, verglichen mit dem Alkoholwasserstoff der Milchsäure, geschlossen werden kann. In der phosphorigen Säure haben wir somit nicht den eigentlichen Alkoholwasserstoff, sondern einen Wasserstoff, der im Vergleich mit diesem viel näher dem eigentlichen Metallwasserstoff steht.

Diese Verschiedenheit des Wasserstoffs der phosphorigen Säure und der Milchsäure kann durch den ungleichen Einflufs einerseits des Kohlenstoffs, andererseits des Phosphors auf den Character des Wasserstoffs hervorgebracht werden. Betrachten wir zunächst die Verbindungen dieser Elemente mit dem Wasserstoff. Im Grubengas können wir den Wasserstoff nicht direct durch ein Metall substituiren, was bei dem Phosphorwasserstoff verhältnifsmäfsig leicht von Statten geht. Hier sehen wir schon, dafs der Phosphor dem Wasserstoff einen viel basischeren Character verleiht. Auch die Chlorverbindungen beider Elemente sind vollkommen verschieden; die Phosphorverbindungen sind durch Wasser unter Bildung entsprechender Säuren zersetzbar, was bei den Kohlenstoffverbindungen nie der Fall ist. — Auch aus Folgendem ersieht man die mehr acide Natur des Phosphors im Vergleich mit dem Kohlenstoff. Betrachten wir nämlich die ungemein grofse Anzahl organischer Säuren, so finden wir nie, dafs eine zweibasische Säure sich von der einbasischen durch *ein* Sauerstoffatom unterscheidet. Wir sehen vielmehr, dafs ein hinzutretendes Sauerstoffatom nur die Atomigkeit und nicht die Basicität erhöht, und folglich den Wasserstoff nur in den alkoholischen überführt. Ein Vergleich der Glycole und des

Glycerins mit den einatomigen Alkoholen, der Homologe der Glycolsäure mit denen der Essigsäure, der Salicylsäure mit der Benzoësäure, läfst dieses Verhalten besonders deutlich hervortreten. Um diesen alkoholischen Wasserstoff in den Metallwasserstoff überzuführen, ist wiederum die Mitwirkung des Sauerstoffs nöthig, und zwar mufs hierbei der Sauerstoff zwei Atome Wasserstoff substituiren. Der Alkohol geht dadurch in Essigsäure, die Glycolsäure in Oxalsäure u. s. w. über. Ganz anders verhalten sich in dieser Beziehung die Phosphorverbindungen. Hier genügt schon ein einziges hinzutretendes Sauerstoffatom, um den Wasserstoff in den metallischen überzuführen, wie aus folgender Reihe deutlich hervorgeht :

Unterphosphorige Säure	$PH_3\Theta_2$	einbasisch
Phosphorige Säure	$PH_3\Theta_3$	zweibasisch
Phosphorsäure	$PH_3\Theta_4$	dreibasisch.

XLIII. Ueber eine neue Reihe organischer Schwefelverbindungen;

von *Alexander Saytzeff* aus Kasan.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Schwefeläthyl hat v. Oefele *) zwei Atome Sauerstoff zum letzteren hinzuaddirt und so das Diäthylsulfon : $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S\Theta_2$ erhalten. In der Hoffnung, analoge Verbindungen darzustellen, unterwarf ich die Schwefelverbindungen anderer Alkoholradicale dem Einflufs desselben Oxydationsmittels. Die Bearbeitung des Schwefelamyls, Schwefelbutyls und

*) Diese Annalen CXXXII, 86.

Schwefelamyläthyls führten jedoch zu anderen Resultaten, als den von v. Oefele bei der Oxydation des Schwefeläthyls gewonnenen. Die genannten Schwefelverbindungen nehmen von der rauchenden Salpetersäure nicht wie das Schwefeläthyl zwei, sondern nur ein Atom Sauerstoff auf. Ich schlage vor, diese neue Reihe der von den Schwefelverbindungen der Alkoholradicale sich ableitenden Körper kurzweg als die Oxyde derselben zu bezeichnen.

Diamylschwefeloxyd : $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_5H_{11}}\\ \mathrm{C_5H_{11}}\end{matrix}\right\}\mathrm{S\Theta}$.

Fügt man Schwefelamyl tropfenweise zu rauchender Salpetersäure, so bringt jeder Tropfen ein lebhaftes Zischen hervor, und die Flüssigkeit erwärmt sich so sehr, dafs die Reaction nicht durch Erhitzen von Aufsen unterstützt zu werden braucht. Das Schwefelamyl löst sich in der Salpetersäure zu einer homogenen stark sauren Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser ein gelbliches leichtes Oel abscheidet. Letzteres wird abgehoben, mit Wasser und zuletzt zur vollständigen Entfernung der Säure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen. Es erstarrt dann mitunter sofort, oft aber erst nach einiger Zeit, zu einer gelblichen krystallinischen Masse. Die Krystalle werden auf einem Filter mit kaltem Wasser abgewaschen und aus Aether umkrystallisirt. Man erhält sie jedoch auf diese Weise nicht ganz rein und immer etwas gefärbt. Um sie von jeder fremden Beimengung zu befreien, bringt man sie am Besten auf einen Trichter und überläfst sie einige Tage sich selbst. Sie schmelzen hierbei oberflächlich und die abfliefsende geschmolzene Masse nimmt die Verunreinigungen mit fort. Die oberen Schichten der auf dem Trichter sich befindlichen Masse bestehen dann aus ganz reiner farbloser Substanz.

Die Analysen *) gaben folgende Resultate :

I. 0,2550 Grm. lieferten 0,5870 Kohlensäure und 0,2650 Wasser, entsprechend 62,78 pC. Kohlenstoff und 11,55 pC. Wasserstoff.

II. 0,1880 Grm. gaben 0,4370 Kohlensäure und 0,1980 Wasser, entsprechend 63,39 pC. Kohlenstoff und 11,70 pC. Wasserstoff.

III. 0,1950 Grm. gaben 0,4495 Kohlensäure und 0,2035 Wasser, entsprechend 62,86 pC. Kohlenstoff und 11,60 pC. Wasserstoff.

IV. 0,3780 Grm. lieferten 0,8700 Kohlensäure und 0,3930 Wasser, entsprechend 62,77 pC. Kohlenstoff und 11,55 pC. Wasserstoff.

V. 0,7260 Grm. gaben 0,8680 schwefelsauren Baryt, entsprechend 16,42 pC. Schwefel.

VI. 0,5380 Grm. gaben 0,6405 schwefelsauren Baryt, entsprechend 16,35 pC. Schwefel.

Hieraus berechnet sich die Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}SO$:

	Berechnet		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{10}	120	63,15	62,78	63,39	62,86	62,77	—	—
H_{22}	22	11,58	11,58	11,70	11,60	11,55	—	—
S	32	16,84	—	—	—	—	16,42	16,35
O	16	8,43	—	—	—	—	—	—
	190	100,00.						

Das Diamylschwefeloxyd krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, die schon zwischen 37 und 38° C. schmelzen. Es ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich; concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure nehmen es sehr leicht auf und lassen es auf Zusatz von Wasser in Gestalt einer öligen Flüssigkeit unverändert wieder fallen.

---

*) Alle Verbrennungen wurden mit einem Gemenge von chromsaurem Blei und Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom ausgeführt. Der Schwefel wurde durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk und zuletzt ebenfalls im Sauerstoffstrom bestimmt.

Zink und verdünnte Schwefelsäure reduciren das Diamylschwefeloxyd zu Schwefelamyl. Zinkäthyl, Jodäthyl und Jodamyl sind ohne Einwirkung auf dasselbe. Jodwasserstoffsäure reagirt unter Abscheidung von Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Oxyd. Erhitzen auf 100° C. im zugeschmolzenen Rohr vermehrt die Ausscheidung von Jod. Es bildet sich ein braunes, im Wasser unlösliches öliges Liquidum, das nicht destillirbar ist und nicht rein erhalten werden konnte, wefshalb ich dasselbe nicht näher untersuchte.

Bei dem Versuch, das Diamylschwefeloxyd zu destilliren, zersetzt sich dasselbe unter Ausgabe unangenehm riechender schwefelhaltiger Producte. Es scheint sich sogar schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade zu zersetzen, da es hierbei fortwährend sauer riechende Dämpfe aushaucht.

Zu dem Diamylschwefeloxyd noch ein Atom Sauerstoff hinzuzuaddiren, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren wurden letztere zertrümmert. Chromsäure, Jodsäure und andere Oxydationsmittel sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf dasselbe; beim Erhitzen führen sie entweder eine vollständige Zerstörung der Substanz herbei, oder lassen sie unverändert.

Die nach der Abscheidung des Diamylschwefeloxyds mit Wasser hinterbleibende stark salpetersaure Flüssigkeit wurde so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle Salpetersäure sich verflüchtigt hatte. Durch Neutralisation der rückständigen Lösung mit kohlensaurem Baryt und Eindampfen des Filtrats erhielt ich eine geringe Menge eines in fettig anzufühlenden Blättchen krystallisirenden Barytsalzes, das seinen Eigenschaften und seinem Baryumgehalt nach amylschwefelsaurer Baryt war.

0,4540 Grm. gaben 0,2405 schwefelsauren Baryt, entsprechend 31,14 pC. Baryum. Die Theorie verlangt 31,20 pC. Ba.

Die Amylschwefelsäure bildet sich jedoch unter den Umständen, unter denen ich die Oxydation des Schwefelamyls vorgenommen habe und die oben angegeben sind, in so geringer Menge, dafs ich aus 30 Grm. Schwefelamyl kaum eine zur Barytbestimmung ausreichende Quantität des Barytsalzes erhalten konnte.

Dibutylschwefeloxyd : $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\right\}SO$.

Diese Verbindung wurde durch Oxydation des Schwefelbutyls in gleicher Weise wie die vorhergehende gewonnen. Da ich nirgends eine Angabe über das Schwefelbutyl finden konnte, so lasse ich hier eine kurze Beschreibung desselben folgen.

Zur Darstellung des Schwefelbutyls kocht man ein Gemenge von Chlorbutyl und einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium in einem Kolben, der mit einem aufwärts steigenden Kühlrohr verbunden ist, ungefähr 10 Stunden lang. Die Masse wird hierauf in Wasser gegossen, das sich abscheidende Oel abgehoben, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Was zwischen 176 und 185° C. übergeht, wird gesondert aufgefangen.

Die Analyse der zwischen diesen Temperaturen siedenden Flüssigkeit zeigt, dafs sie reines Schwefelbutyl ist.

0,1445 Grm. lieferten 0,3470 Kohlensäure und 0,1630 Wasser, entsprechend 65,49 pC. Kohlenstoff und 12,53 pC. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	65,75	65,49
H_{18}	18	12,33	12,53
S	32	21,92	—
	146	100,00.	

Das Schwefelbutyl besitzt den eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch der analogen Schwefelverbindungen. Es ist leichter als Wasser und wird von demselben nicht gelöst. Mit Alkohol und Aether ist es leicht mischbar. Sein spec. Gewicht beträgt bei 0° C. 0,849.

Die Oxydation des Schwefelbutyls erfolgt wie beim Schwefelamyl. Die Reaction ist auch hierbei sehr heftig und es wird viel Wärme entbunden. Versetzt man die salpetersaure Lösung mit wenig Wasser, so sondert sie sich in zwei Schichten. Die untere Schicht, welche hauptsächlich aus Salpetersäure besteht, wird auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit etwas Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine dicke, fast farblose Flüssigkeit. Zur Analyse wurde dieselbe im Vacuum getrocknet.

I. 0,1690 Grm. lieferten 0,3650 Kohlensäure und 0,1710 Wasser, entsprechend 58,9 pC. Kohlenstoff und 11,24 pC. Wasserstoff.

II. 0,1770 Grm. gaben 0,3820 Kohlensäure und 0,1780 Wasser, entsprechend 58,86 pC. Kohlenstoff und 11,17 pC. Wasserstoff.

III. 0,2365 Grm. gaben 0,3410 schwefelsauren Baryt, entsprechend 19,80 pC. Schwefel.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\right\}SO$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	96	59,25	58,90	58,86	—
H_{18}	18	11,11	11,24	11,17	—
S	32	19,75	—	—	19,80
O	16	9,89	—	—	—
	162	100,00.			

Die ölartige obere Schicht zeigt eine saure Reaction. Sie wird mit etwas Wasser versetzt, mit kohlensaurem Natron gewaschen und mit Aether geschüttelt. Die nach der Ent-

fernung des Aethers hinterbleibende, bräunlich gefärbte Flüssigkeit wird unter der Luftpumpe getrocknet.

Die zu den nachstehenden Analysen benutzten Proben rühren von verschiedenen Darstellungen her.

I. 0,2330 Grm. gaben 0,4970 Kohlensäure und 0,2330 Wasser, entsprechend 58,17 pC. Kohlenstoff und 11,11 pC. Wasserstoff.

II. 0,1290 Grm. gaben 0,2705 Kohlensäure und 0,1310 Wasser, entsprechend 57,19 pC. Kohlenstoff und 11,28 pC. Wasserstoff.

III. 0,2190 Grm. gaben 0,4540 Kohlensäure und 0,2135 Wasser, entsprechend 56,54 pC. Kohlenstoff und 10,83 pC. Wasserstoff.

IV. 0,2940 Grm. lieferten 0,3915 schwefelsauren Baryt, entsprechend 18,32 pC. Schwefel.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
G_8	96	59,25	58,17	57,19	56,54	—
H_{18}	18	11,11	11,11	11,28	10,83	—
S	32	19,75	—	—	—	18,32
Θ	16	9,89	—	—	—	—
	162	100,00.				

Diese Analysen zeigen, dafs die analysirte Substanz der Hauptsache nach Dibutylschwefeloxyd ist. Der zu niedrig gefundene Kohlenstoff- und Schwefelgehalt rührt jedenfalls von einer Beimengung höherer Oxydationsproducte des Schwefelbutyls her.

Das Dibutylschwefeloxyd ist in reinem Zustande eine farblose dicke Flüssigkeit, die erst in einer Kältemischung zu einer krystallinischen, schon unter 0° C. schmelzenden Masse erstarrt.

Es ist nicht destillirbar und zersetzt sich beim Erhitzen unter Ausgabe unangenehm riechender Dämpfe. In Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, eben so in concentrirter Salpetersäure, aus welcher es beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfällt. Zink und

verdünnte Schwefelsäure reduciren das Dibutylschwefeloxyd zu Schwefelbutyl.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Schwefelbutyl bildet sich aufser dem Dibutylschwefeloxyd auch noch eine geringe Menge einer organischen schwefelhaltigen Säure, die jedenfalls Butylschwefelsäure ist. Leider entsteht dieselbe nur in so kleiner Quantität, dafs es mir nicht möglich war, ihre Natur durch die Analyse festzustellen.

Amyläthylschwefeloxyd : $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SO$.

Das zur Darstellung dieses Oxydes nöthige Schwefelamyläthyl wurde auf folgende Weise gewonnen :

In einen durch Eiswasser abgekühlten Kolben, der mit einem umgekehrten Kühlrohr verbunden war, wurde mit Aether verdünntes Amylmercaptan und die zur Bildung von Natrium-Amylmercaptid erforderliche Menge Natrium gebracht. Nach beendigter Reaction destillirte ich den Aether im Wasserbade ab und versetzte die Masse mit der nöthigen Menge Jodäthyl. Nach 5- bis 6 stündigem Erhitzen dieses Gemenges im Wasserbade wurde es in Wasser gegossen und die sich abscheidende Oelschicht abgehoben, getrocknet und rectificirt. Bei 80° C. ging etwas Jodäthyl über, bei 120° C. eine geringe Menge Amylmercaptan und von da ab stieg das Thermometer sehr rasch, bis es bei 155° C. wieder constant blieb; zwischen dieser Temperatur und 160° C. destillirte die Flüssigkeit fast bis auf den letzten Tropfen über. Diese letztere Fraction wurde für sich rectificirt und das bei 158 und 159° C. Uebergehende gesondert aufgefangen und analysirt :

I. 0,2770 Grm. gaben 0,6440 Kohlensäure und 0,3045 Wasser, entsprechend 63,40 pC. Kohlenstoff und 12,21 pC. Wasserstoff.

II. 0,3640 Grm. lieferten 0,6485 schwefelsauren Baryt, entsprechend 24,46 pC. Schwefel.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_7	84	63,63	63,40	—
H_{16}	16	12,12	12,21	—
S	32	24,25	—	24,46
	132	100,00.		

Das Schwefelamyläthyl ist eine farblose, stark lauchartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Es ist leichter als Wasser; sein spec. Gewicht beträgt bei 0° C. = 0,852. Es siedet bei 158 bis 159° C. Carius *), welcher das Schwefelamyläthyl durch Behandlung des Disulfophosphorsäureäthyläthers mit Amylalkohol dargestellt, und Linnemann **), der es aus einer Lösung von Einfach-Schwefelkalium in absolutem Alkohol und Jodamyl gewonnen hat, geben dessen Siedepunkt bei 132 bis 133,5° C. an. Ich kann mir diese Differenz um so weniger erklären, als sie, wie aus den von diesen Chemikern angeführten Analysen hervorgeht, keineswegs einer Verunreinigung des Products zuzuschreiben ist. Vielleicht haben wir es hier mit einem Fall von Isomerie zu thun, und es wäre nicht ohne Interesse, zu constatiren, ob das aus Natriumäthylmercaptid und Jodamyl darzustellende Schwefeläthylamyl identisch ist mit der von Carius und Linnemann beschriebenen Verbindung.

Die Oxydation des Schwefelamyläthyls erfolgte in derselben Weise, wie bei den bereits angeführten Schwefelverbindungen. Die salpetersaure Lösung wurde mit etwas Wasser versetzt und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein grofser Theil der Salpetersäure verdampft war. Der mit etwas Wasser verdünnte Rückstand wurde dann mit kohlen-

*) Diese Annalen CXIX, 313.

**) Daselbst CXX, 61.

saurem Natron neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterliefs nach dem Verdunsten des Aethers das Schwefelamyläthyloxyd als eine dicke gelbliche Flüssigkeit.

Zu den Analysen I bis IV wurde die Substanz auf dem Wasserbade, zu V und VI unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,3020 Grm. gaben 0,6100 Kohlensäure und 0,2895 Wasser, entsprechend 55,08 pC. Kohlenstoff und 10,65 pC. Wasserstoff.

II. 0,1760 Grm. gaben 0,3565 Kohlensäure und 0,1690 Wasser, entsprechend 55,24 pC. Kohlenstoff und 10,67 pC. Wasserstoff.

III. 0,2185 Grm. gaben 0,4410 Kohlensäure und 0,2150 Wasser, entsprechend 55,04 pC. Kohlenstoff und 10,93 pC. Wasserstoff.

IV. 0,2960 Grm. gaben 0,4490 schwefelsauren Baryt, entsprechend 20,83 pC. Schwefel.

V. 0,2390 Grm. gaben 0,4970 Kohlensäure und 0,2355 Wasser, entsprechend 56,71 pC. Kohlenstoff und 10,95 pC. Wasserstoff.

VI. 0,2395 Grm. gaben 0,3780 schwefelsauren Baryt, entsprechend 21,67 pC. Schwefel.

	Berechnet		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_7	84	56,75	55,08	55,24	55,04	—	56,71	—
H_{16}	16	10,81	10,65	10,67	10,93	—	10,95	—
S	32	21,63	—	—	—	20,83	—	21,67
O	16	10,81	—	—	—	—	—	—
	148	100,00.						

Der bei den vier ersten Analysen zu niedrig gefundene Kohlenstoff- und Schwefelgehalt zeigt, dafs die Substanz beim Erhitzen auf dem Wasserbade eine Zersetzung erleidet; die Uebereinstimmung der bei der V. und VI. Analyse gefundenen Zahlen mit den von der Theorie verlangten zeigt jedoch deutlich, dafs die analysirte Substanz wirklich Schwefelamyläthyloxyd war.



Das Schwefelamyläthyloxyd läfst sich nicht ohne Zersetzung destilliren. In einer Kältemischung erstarrt es zu einer schon unter 0° C. schmelzenden Krystallmasse. Zink und verdünnte Schwefelsäure reduciren es zu Schwefelamyläthyl.

Auch bei Oxydation des Schwefelamyläthyls mit rauchender Salpetersäure habe ich das Auftreten einer schwefelhaltigen organischen Säure beobachtet; die Menge derselben ist jedoch so gering, dafs ich keine zur Ausführung einer Analyse genügende Portion eines Salzes derselben gewann.

Ich beabsichtige noch, das Verhalten des Schwefelmethyls gegen rauchende Salpetersäure zu studiren, und hoffe auch, aus dem Schwefeläthyl durch eine gemäfsigte Oxydation eine den beschriebenen Oxyden entsprechende Verbindung zu erhalten.

XLIV. Ueber äthylschweflige Säure;

von *Georg Wischin.*

Es lag ursprünglich in meiner Absicht, die Ansicht Prof. Kolbe's über die Constitution der organischen Derivate der Schwefelsäure experimentell zu bestätigen; ich hoffte, die Aethylschwefelsäure durch eine analoge Reaction synthetisch darzustellen, welche Wanklyn zur Synthese der Propionsäure geführt hat. Damit hätte die Analogie in der Constitution der Derivate der zweibasischen Kohlensäure und der zweibasischen Schwefelsäure, welche bekanntlich schon vor langer Zeit von Kolbe ausgesprochen ist, eine neue Stütze erhalten.

Um in der angedeuteten Weise zur Synthese der Aethylschwefelsäure zu gelangen, liefs ich Zinkäthyl auf das Anhydrid der Schwefelsäure einwirken.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt.

Etwa 5 Grm. Zinkäthyl wurden in ein dünnwandiges Proberöhrchen eingeschmolzen; in ein zweites Röhrchen brachte ich die äquivalente Menge wasserfreier Schwefelsäure. Diese Röhrchen wurden in ein weiteres, sehr dickwandiges Glasrohr gebracht, welches, nachdem dasselbe mit trockener Kohlensäure gefüllt worden war, vor der Glasbläserlampe zugeschmolzen wurde. Durch Aufklopfen des weiteren Rohres wurden die Proberöhrchen zerschellt und so beide Flüssigkeiten plötzlich miteinander gemischt.

Da diese beiden Substanzen mit der äufsersten Heftigkeit auf einander wirken, mufs man, um sich im Falle einer Explosion vor Verletzung zu schützen, die Glasröhre an einen langen Stock festbinden und durch Hin- und Herschütteln die Proberöhrchen zum Zerschellen bringen; auch ist es gerathen, die Schwefelsäure im flüssigen Zustande anzuwenden, weil im anderen Falle durch die grofse Oberfläche, welche dem Zinkäthyl geboten wird, die Reaction so stürmisch verläuft, dafs auch sehr dickwandige Glasröhren unter furchtbarer Explosion zertrümmert werden. Nach dem vollständigen Erkalten des Rohres läfst man die mit grofser Gewalt ausströmenden Gase durch Aufblähen der äufsersten Spitze desselben entweichen. Das ausströmende Gasgemenge ist brennbar und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch nach organischen Schwefelverbindungen; zuletzt entweichen bedeutende Quantitäten von schwefliger Säure.

Der Röhreninhalt ist ganz fest und durch ausgeschiedene Kohle schwarz gefärbt. Er entwickelt mit Salzsäure übergossen Schwefelwasserstoff, und ist hauptsächlich ein Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd, Schwefelzink, etwas metallischem Zink und dem Zinksalze einer schwefelhaltigen organischen Säure. Diese Masse wurde mit heifsem Wasser aufgenommen, abfiltrirt, das Filtrat mit Barytwasser gekocht,

durch die Flüssigkeit Kohlensäure durchgeleitet, abermals gekocht und heifs filtrirt. Da die Lösung immer noch etwas bräunlich gefärbt war, wurde sie mit etwas Thierkohle entfärbt und hernach zuerst im Wasserbade, dann im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es bildete sich über Nacht eine ziemlich feste Krystallrinde, welche abgenommen, zwischen Fliefspapier geprefst, bei 100° getrocknet und analysirt wurde.

Eine durch Erhitzen der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Glühen im Platintiegel ausgeführte Barytbestimmung ergab folgende Resultate :

0,1264 Grm. gaben 0,0906 $BaO . SO_3$, entsprechend 42,17 pC. Ba.

0,2057 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,1108 CO_2 und 0,0590 HO, entsprechend 14,68 pC. C und 3,16 pC. H.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_5S_2O_4Ba$.

	berechnet		gefunden
C_4	24	14,86	14,68
H_5	5	3,09	3,16
S_2	32	19,82	—
O_4	32	19,82	—
Ba	68,5	42,41	42,17
	161,5	100,00.	

Durch Einwirkung von Aethylzink auf das Anhydrid der Schwefelsäure entsteht also nicht, wie ich erwartet hatte, Aethylschwefelsäure, sondern *äthylschweflige Säure*, $C_4H_5[S_2O_2]O . HO$, ein Substitut der zweibasischen schwefligen Säure, worin eines der extraradicalen Sauerstoffatome durch Aethyl vertreten ist.

Von der Bildung der äthylschwefligen Säure kann man sich sehr leicht Rechenschaft geben, wenn man annimmt, dafs die Wirkung des Zinkäthyls zunächst in einer Reduction der Schwefelsäure zu schwefliger Säure besteht, welche letztere durch eine weitere Menge von Aethylzink sofort in

äthylschwefligsaures Zinkoxyd übergeführt wird, wie folgende Gleichungen veranschaulichen :

$$([S_2O_4]O_2)_2 + 2(ZnC_4H_5) = S_2O_4 + 2ZnO.S_4O_6 + (C_4H_5)_2;$$

$$S_2O_4 + ZnC_4H_5 = C_4H_5[S_2O_2]O.ZnO.$$

Diese Annahme steht allerdings nicht im Einklange mit den Versuchen von Hobson, welcher durch Einwirkung von Zinkäthyl auf schweflige Säure nicht äthylschweflige Säure, sondern eine schwefelhaltige Säure von viel complicirterer Zusammensetzung erhalten hat, die er mit dem Namen äthyltrithionige Säure belegt und nach der Formel $C_4H_5(S_3O_5).HO$ zusammengesetzt betrachtet.

Der höchst bemerkenswerthe Umstand, dafs sich die äthyltrithionige Säure unter denselben Bedingungen bildet, wo bei Anwendung von Methylzink methylschweflige Säure entsteht; ja ein Blick auf Hobson's Formel für die äthyltrithionige Säure, die sich mit den Erfahrungen, welche man über die Sättigungscapacität des Schwefels und das empirische Gesetz bezüglich der paaren Atomzahlen hat, mit denen derselbe in allen seinen Verbindungen auftritt, nicht in Einklang bringen läfst : alles diefs war, besonders da es mir gelang, die äthylschweflige Säure durch Reduction aus der Schwefelsäure zu gewinnen, sehr geeignet, Mifstrauen in die Existenz der Hobson'schen Säure zu setzen. Eine Wiederholung von Hobson's Versuchen hat meine Zweifel vollkommen bestätigt, und ich werde nun zeigen, dafs bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf schweflige Säure nicht, wie Hobson angiebt, äthyltrithionige, sondern äthylschweflige Säure entsteht.

Der Versuch wurde genau in derselben Weise ausgeführt, wie Hobson angegeben hat. In eine wasserklare, mit etwa dem fünfzigfachen Volumen an Aether verdünnte Lösung von Zinkäthyl wurde unter starker Abkühlung ein rascher Strom völlig getrockneter schwefliger Säure geleitet,



und das Einleiten so lange fortgesetzt, bis keine Spur von schwefliger Säure mehr absorbirt wurde. Am Boden des Kolbens hatte sich eine durch den Einflufs des Aethers weiche, fadenziehende, mit einer grofsen Anzahl Bläschen von schwefliger Säure durchsetzte Masse abgesetzt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand mit viel heifsem Wasser gekocht und kochend abfiltrirt. Das Filtrat wurde im Wasserbade zur Trockne gebracht und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem 90 procentigen Alkohol vollkommen gereinigt.

Ich habe bei verschiedenen Darstellungen des Zinksalzes Gelegenheit gehabt, zu beobachten, dafs man bei Anwendung von vollkommen wasserklarem Zinkäthyl viel früher zum Ziele gelangt, weil sich im anderen Falle leicht basische Salze bilden, welche erst durch zwei- bis dreimaliges Kochen mit Wasser vollständig zerlegt werden. — Die heifse alkoholische Lösung des Zinksalzes scheidet beim Erkalten sofort weiche, perlmutterglänzende, vom Alkohol vollständig durchtränkte Schüppchen aus. Nach dem Erkalten wurde der Alkohol auf einem Trichter abtropfen gelassen, der durch die feinen Blättchen zurückgehaltene Alkohol durch absoluten Alkohol und dieser durch Aether verdrängt, in welchen Lösungsmitteln, wenn sie kalt angewendet werden, das Salz ganz unlöslich ist.

Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,3308 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,2208 CO_2 und 0,1390 HO, entsprechend 18,1 pC. C und 4,68 pC. H.

0,2530 Grm. gaben nach Carius' neuester Methode der Schwefelbestimmung, mit Salpetersäure und chromsaurem Kali auf 270° erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt, 0,4430 BaO, SO_3, entsprechend 24,03 pC. S.

0,6350 Grm. in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Natron gefällt lieferten 0,1885 ZnO, entsprechend 23,85 pC. Zn.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_6ZnO_5S_2$:

	berechnet		gefunden
C_4	24	17,83	18,19
H_6	6	4,46	4,68
Zn	32,6	24,22	23,85
S_2	32,0	23,77	24,03
O_5	40,0	29,72	—
	134,6	100,00.	

Die Bildungsweise, sowie die Resultate der vorstehenden Analysen rechtfertigen die Formel $C_4H_5[S_2O_2]O$, ZnO + HO. Es entsteht also bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf schweflige Säure äthylschweflige Säure. Eine directe Krystallwasserbestimmung liefs sich bei diesem Salze nicht ausführen, da dasselbe bei einer auch beträchtlich über 100° liegenden Temperatur sein Wasser nicht vollständig verliert und durch Steigerung der Temperatur unter Ausgabe übelriechender Dämpfe und Bräunung zersetzt wird.

Das äthylschwefligsaure Zinkoxyd bildet feine, weiche, atlasglänzende Schüppchen; es schmilzt weit unter 100°, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heifsem löslich; in kochendem Alkohol ist es schwer, in kaltem Alkohol und Aether unlöslich.

Aethylschwefligsaurer Baryt, BaO, $C_4H_5[S_2O_2]O$ (bei 100°), setzt sich durch Eindampfen seiner Lösung im luftleeren Raume an der Oberfläche in Krystallrinden ab; er ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Da er mit dem aus wasserfreier Schwefelsäure und Zinkäthyl und nachheriges Behandeln mit Barytwasser dargestellten Barytsalze täuschende Aehnlichkeit hatte, unterliefs ich eine Analyse desselben.

Aethylschwefligsaures Silberoxyd, AgO, $C_4H_5[S_2O_2]O$, erhielt ich durch Neutralisation einer Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Silberoxyd und Eindampfen der Lösung im

Vacuum unter Lichtabschlufs. Es krystallisirt in harten, stark glänzenden Bättchen, die sich auch bei vollkommenem Lichtabschlufs ein wenig schwärzen; ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

0,3567 Grm. lieferten 0,1905 Ag, entsprechend 53,44 pC. Ag; die Formel verlangt 53,72 pC.

Aethylschwefligsaures Kupferoxyd, CuO, $C_4H_5[S_2O_2]O$, erhielt ich durch genaues Ausfällen einer Lösung des Barytsalzes mit einer Kupfervitriollösung. Es bildet eine intensiv grüne Lösung, die beim Eindampfen eine schmutzig grüne, ins Bräunliche überspielende Farbe annimmt. Die Lösung wurde daher im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft. Es setzte sich an der Oberfläche eine blafsgrün gefärbte krystallinische Kruste ab, welche zwischen Fliefspapier geprefst und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Dabei nahm das Salz eine intensiv grüne Farbe an, offenbar hatte es Krystallwasser verloren.

0,2918 Grm. lieferten 0,0930 CuO, entsprechend 25,47 pC. Cu; die Formel verlangt 25,42 pC.

Das äthylschwefligsaure Kupferoxyd bildet unansehnliche, blafsgrün gefärbte, krystallinische Krusten, ist im Wasser sehr leicht löslich, zerfliefslich; über Schwefelsäure getrocknet nimmt es eine intensiv grüne Farbe an, indem es Wasser abgiebt. Dampft man seine concentrirte Lösung im Wasserbade ein, so wird das Salz braun und zersetzt sich unter Ausgabe übelriechender Dämpfe.

Die äthylschweflige Säure, durch genaues Zersetzen des Barytsalzes mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats im Vacuum erhalten, bildet einen dicken Syrup, schmeckt angenehm sauer und ist im Wasser in jedem Verhältnisse löslich. Ich benutzte den geringen Vorrath an freier Säure, um das Product der Oxydation derselben mit Salpetersäure zu untersuchen.

Aethylschweflige Säure wurde tropfenweise zu Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht zugefügt; die Oxydation verlief ruhig, ohne stürmische Einwirkung. Nachdem die Bildung salpetriger Dämpfe aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit einige Zeit gekocht und dann im Wasserbade in einer flachen Porcellanschale die Salpetersäure vollständig verjagt. Der zurückbleibende Syrup wurde mit Wasser aufgenommen, wobei sich eine nicht unbeträchtliche Menge einer Substanz in Oeltropfen ausschied, welche sehr bald zu wohlausgebildeten Krystallen erstarrten, die im Wasser unlöslich sind. Leider verhinderte mich Mangel an Material, näheren Aufschlufs über die Natur dieses Körpers zu erlangen.

Die filtrirte Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, eingedampft und der Krystallisation überlassen. Es bildeten sich die für das Barytsalz der Aethylschwefelsäure so sehr characteristischen prismatischen Tafeln. Die Krystalle wurden bei 100° getrocknet und analysirt.

0,3140 Grm. lieferten 0,2056 BaO, SO_3, entsprechend 38,50 pC. Ba; die Formel $C_4H_5[S_2O_4]O$, BaO verlangt 38,59 pC. Ba.

Ich glaube, dafs die grofse Leichtigkeit, mit welcher die äthylschweflige Säure durch Oxydationsmittel in Aethylschwefelsäure übergeht, der von anderen Chemikern noch wenig getheilten Ansicht Kolbe's über die Constitution der letzteren eine sehr feste Stütze giebt. Es unterliegt danach keinem Zweifel, dafs diese beiden Säuren zu einander in demselben Verhältnisse stehen, wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure; beide müssen eine analoge Constitution haben. Da nun die äthylschweflige Säure entschieden der Aethylkohlensäure (Propionsäure) analog constituirt ist, so mufs nothwendig auch die Aethylschwefelsäure von der zweibasischen Schwefelsäure in derselben Weise deriviren, wie sich die Propionsäure aus der Kohlensäure ableitet,

d. h. durch Substitution eines extraradicalen Sauerstoffatoms durch Aethyl.

Leipzig, im April 1866.

Verfahren zur Reduction in neutralen Flüssigkeiten;

von *Lorin**).

Bekanntlich erhielt Wurtz bei seinen Versuchen, das Aldehyd zu gewöhnlichem Alkohol umzuwandeln, auf die Art befriedigende Resultate, dafs er mittelst Natriumamalgam ausgeschiedenen Wasserstoff einwirken liefs und darauf achtete, dafs die aldehydhaltige Flüssigkeit wiederholt mit Salzsäure versetzt wurde, so dafs sie immer sauer blieb. Dasselbe Reductionsverfahren, unter Anwendung von Natriumamalgam, liefs es Friedel gelingen, das Benzoylaldehyd in Benzylalkohol und das Aceton zu Propylalkohol umzuwandeln. Bouis und Carlet haben den Oenanthylalkohol aus dem Aldehyd desselben, durch die Einwirkung des mittelst Zink und Essigsäure dargestellten Wasserstoffs, erhalten. Ich habe das Aldehyd und das Aceton in die entsprechenden Alkohole umgewandelt, indem ich den mittelst Zink und wässerigen Ammoniaks entwickelten Wasserstoff einwirken liefs; mittelst dieses Reductionsverfahrens war es vorher Berthelot gelungen, das Acetylen in Aethylen überzuführen und so den Kreis der Metamorphosen zu vervollstän-

*) Bulletin de la société chimique de Paris, 1865, IV, 429.

digen, welche auf die Synthese des gewöhnlichen Alkohols aus den Elementen desselben Bezug haben. Ich habe nur etwa $^1/_{15}$ von den Mengen Alkohol erhalten, die sich bei vollständiger Umwandlung hätten ergeben müssen. Dieser wenig genügende Erfolg veranlafste mich, nach einem Verfahren der Reduction in neutralen Flüssigkeiten zu suchen, um das Problem der Reductionen in allgemeinerer Weise lösen zu können.

Ein solches Verfahren ergiebt sich aus der Eigenschaft der Ammoniaksalze, mit einfacher oder zusammengesetzter Basis, im Allgemeinen bei Gegenwart von Zink und Wasser, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur und besser bei 40° und darüber, Wasserstoff zu entwickeln. Diese Eigenschaft fand sich bestätigt für etwa fünfzig gewöhnliche Ammoniaksalze, von verschiedener Natur und Zusammensetzung, und für eine kleinere Anzahl von Methylamin-, Aethylamin-, Anilin- und Naphtylaminsalzen. Die Analogie der letzteren Salze mit den Ammoniaksalzen spricht dafür, die oben von mir aufgestellte Behauptung als eine allgemein gültige zu betrachten.

Die Menge des frei gemachten Wasserstoffs scheint von dem Aequivalentgewichte der Säure des Salzes abzuhängen. Es gab z. B. 1 Aequivalent schwefelsaures Ammoniak, 63 Grm., mindestens 1 Aequivalent Wasserstoff, mehr als 12 Liter.

Unter den gewöhnlichen Metallen ist das Eisen das einzige, das dem Zink nach seiner, immerhin weniger intensiven, Wirkung auf die Ammoniaksalze nahe kommt.

Die gleichzeitige Anwendung von Zink und Eisen, Ammoniak und einem Ammoniaksalz giebt die besten Bedingungen für beschleunigte Entwickelung von Wasserstoff ab. Die Raschheit der Entwickelung läfst sich fast der bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure statthabenden ver-



gleichen; man kann in wenigen Minuten 1 Liter Gas erhalten, und bei etwas erhöhter Temperatur wird die Einwirkung stürmisch.

Diese neue Eigenschaft der Ammoniaksalze ist keine ganz allgemein zutreffende. Eine Ausnahme, welche sich wahrscheinlich auch auf die analogen Salze erstreckt, macht das salpetersaure Ammoniak; in ziemlich verdünnter wässeriger Lösung giebt dieses Salz bei etwa 50° Stickoxydul.

Ich habe Aceton zu Propylalkohol umgewandelt durch die Einwirkung von Zink und Eisen auf eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Ammoniak im Februar und bei der gewöhnlichen Temperatur des Laboratoriums.

Diese Versuche sind in Berthelot's Laboratorium angestellt worden.

Ueber ein neues vom Acetylen sich ableitendes Radical;

von *M. Berthelot* *).

Das Oxyd des *Mercuracetyls* erhält man mittelst einer Lösung von rothem Quecksilberjodid in Jodkalium, welcher man so viel Ammoniak zusetzt, dafs sie sich nicht trübt. Wird diese Flüssigkeit in eine mit Acetylengas gefüllte Flasche gebracht, so absorbirt sie das Gas allmälig und es bildet sich ein weifser schillernder krystallinischer, dem zweifach-margarinsauren Kali ähnlicher Niederschlag. Man wascht diesen Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von Jodkalium, um die Quecksilberammonium enthaltenden Verbindungen zu beseitigen; er ändert dabei sein Aussehen und wird zu einem weifsen, äufserst explosiven Pulver, welches das neue Derivat des Acetylens ist.

*) Compt. rend. LXII, 909.

Synthese des Thionylchlorürs;

von *A. Wurtz* *).

Bekanntlich hat H. Schiff das Thionylchlorür bei Behandlung des schwefligsauren Gases mit Phosphorsuperchlorid durch gegenseitige Zersetzung erhalten; es wird bei dieser Reaction 1 At. Sauerstoff gegen 2 At. Chlor ausgetauscht :

$$SO_2 + PCl_5 = \underset{\text{Thionylchlorür}}{SOCl_2} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid.}}{POCl_3} \text{ **)}$$

Nach meinen Versuchen entsteht das Thionylchlorür durch directe Vereinigung der wasserfreien unterchlorigen Säure mit Schwefel :

$$Cl_2O + S = SOCl_2.$$

Zur Ausführung dieser Synthese leite ich den Dampf des Unterchlorigsäure-Anhydrids in Chlorschwefel S_2Cl_2, welcher Schwefel suspendirt enthält, und ich unterbreche die Operation, bevor der suspendirte Schwefel gänzlich verschwunden ist. Das Thionylchlorür läfst sich von dem Chlorschwefel S_2Cl_2 leicht durch fractionirte Destillation scheiden; das erstere siedet bei 78°, der letztere bei 139°. Ich habe auf diese Weise beträchtliche Mengen Thionylchlorür erhalten. Im reinen Zustande ist diese Verbindung eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche stechend und zugleich an schwefligsaures Gas und an Chlorschwefel erinnernd riecht. Das spec. Gewicht ist bei 0° = 1,675, der Siedepunkt bei 746^{mm} Barometerstand 78°. In Wasser gegossen sinkt diese Verbindung zuerst unter und zersetzt sich dann rasch, nach Art des Phosphorchlorürs, zu Chlorwasserstoffsäure und schwefligsaurem Gas :

$$SOCl_2 + H_2O = 2HCl + SO_2.$$

---

*) Compt. rend. LXII, 460.

**) S = 32; O = 16; Cl = 35,5.



Die Einwirkung des Unterchlorigsäure-Anhydrids auf den Schwefel ist so energisch, dafs das flüssige Anhydrid bei dem Zusatz von Schwefel sofort explodirt. Defshalb ist es nöthig, die Einwirkung durch Zertheilung des Schwefels in einer indifferenten Flüssigkeit, wie Chlorschwefel, zu mäfsigen, welche man während der ganzen Dauer des Versuches auf — 12° abgekühlt erhält. Ich habe mich übrigens davon überzeugt, dafs das Thionylchlorür in kleiner Menge auch entsteht, wenn man den Dampf von wasserfreier unterchloriger Säure zu stark erkalteten Schwefelblumen oder in Schwefelkohlenstoff, welcher noch Schwefel enthält, leitet. Aufser dem Thionylchlorür erhält man stets Chlorschwefel.

Diese Versuche sind nicht ungefährlich. Ich habe sie zuerst in der Art angestellt, dafs ich das Anhydrid zur Flüssigkeit condensirte und dann den Dampf desselben durch einen raschen Kohlensäurestrom aufnehmen liefs, welchen ich zu Schwefel leitete. Ich bin davon abgegangen wegen der Unbeständigkeit des Unterchlorigsäure-Anhydrids, welches man nicht über einige Stunden hinaus aufbewahren kann. Zur Flüssigkeit condensirt und auf — 12° abgekühlt detonirt es nicht plötzlich, aber es zersetzt sich innerhalb einiger Secunden unter lebhaftem Aufkochen. Sein Dampf explodirt mit gröfster Heftigkeit und bei den geringsten Veranlassungen, wie diefs Pelouze angegeben hat.

Das Unterchlorigsäure-Anhydrid Cl_2O kann sich also direct mit Körpern vereinigen, die sich als Radicale verhalten, und dürfte diefs zu weiteren Versuchen veranlassen. Uebrigens steht diese Eigenschaft des Anhydrids ganz in Einklang mit den so wichtigen durch Carius entdeckten Thatsachen bezüglich der Addition der unterchlorigen Säure $HClO$ zu gewissen Kohlenwasserstoffen.

Ausgegeben den 29. August 1866.

Druck von W. Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXL.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1866.

ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXIV.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1866.

Inhaltsanzeige des CXL. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXL. Bandes erstes Heft.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium der Gewerbe-Academie in Berlin.

I. Untersuchungen über die Gruppe des Indigblau's;

von *Adolf Baeyer* und *C. A. Knop*.

Bei den grofsen Fortschritten, welche die Lehre von den aromatischen Verbindungen in der letzten Zeit gemacht hat, ist es eine auffallende Erscheinung, dafs die Natur des Indigblau's noch nicht aufgeklärt ist, obgleich dieser Körper offenbar in einer sehr einfachen Beziehung zur Benzolgruppe steht. Die Vermuthung, dafs der Grund davon in einer eigenthümlichen, noch bei keinem anderen Körper beobachteten Constitution zu suchen sei, hat uns veranlafst, eine Untersuchung der Abkömmlinge des Indigo's zu unternehmen, von der wir hier den ersten Abschnitt mittheilen, nachdem der Eine von uns schon einige vorläufige Mittheilungen über diesen Gegenstand veröffentlicht hat. *).

*) Knop, über Reductionsproducte des Isatins, Zeitschrift für Chemie von Beilstein und Fittig, 1865, S. 273; Journal für pract. Chemie XCVII, S. 65.

Wir hoffen, dafs diese Arbeit auch für den chemischen Theil der Physiologie von Nutzen sein wird, da das Indigblau wegen seines gleichzeitigen Vorkommens im Pflanzen- und im Thierkörper ein geeignetes Mittel zur Vergleichung der chemischen Vorgänge in beiden Reichen darzubieten scheint.

Die Pflanzen- und die Thierwelt bieten bekanntlich die Vorgänge der Synthese und der Spaltung in umgekehrtem Verhältnifs dar; bei jener überwiegt die Synthese, bei dieser die Spaltung, und demgemäfs wird man sich beim Studium dieser Processe bald an den Pflanzen-, bald an den Thierkörper wenden. Die Form der Organismen erleichtert die Untersuchung in demselben Sinne; bei der Pflanze sind die Nahrungsmittel einfach und die Aufnahme derselben ist leicht zu verfolgen; bei dem Thiere sind es dagegen die Auswurfstoffe, für deren Entfernung durch ein besonderes System gesorgt ist. Wenn man daher die regressive Metamorphose in der Pflanze studiren will, so ist es naturgemäfs, von der entsprechenden Erscheinung im Thierkörper auszugehen. Das Vorkommen des Indigo's im Harne unter Umständen, welche die Einfuhr desselben durch die Nahrung ausschliefsen, macht es nun sehr wahrscheinlich, dafs diese Substanz ein Product der regressiven Metamorphose im Thierkörper ist. Es ist daher der Gedanke sehr nahe gelegt, dafs dieser Stoff auch in der Pflanze einem ähnlichen Processe den Ursprung verdankt und vielleicht durch die mit dem Leben verbundene Zerstörung complicirterer Bestandtheile der Zelle entsteht. Wenn dieses nachgewiesen werden könnte, so würde dadurch gewifs sehr viel Licht auf die physiologische Bedeutung aller der zahlreichen Pflanzenkörper fallen, die ähnlich wie der Indigo mit Zucker verbunden oder auch im freien Zustande vorkommen, und man würde dieselben vielleicht in zwei Gruppen theilen können: in solche, welche direct aus

Kohlensäure, Wasser und Ammoniak entstehen, und in solche, die erst durch Spaltung aus den complicirteren Substanzen hervorgehen.

Man kennt nur zwei Derivate des Indigblau's, welche acht Atome Kohlenstoff enthalten : das Indigweifs und das Isatin. Das Indigweifs ist wegen seiner überaus leichten Zersetzbarkeit schwer zu behandeln und hat daher auch noch keine Bearbeitung gefunden, das Isatin ist dagegen der Ausgangspunkt für eine grofse Reihe von Untersuchungen gewesen. Man hat aus dieser Substanz eine beträchtliche Anzahl neuer Körper dargestellt, ist aber trotzdem über ihre Natur im Dunkeln geblieben, weil es ohne tiefere Zersetzung nicht gelungen ist, aus derselben Abkömmlinge zu erhalten, die in einfacher Beziehung zu bekannten Stoffen stehen. So haben die Versuche, welche man angestellt hat um das Isatin zu oxydiren, immer zu kohlenstoffärmeren Körpern geführt, man hat Nitrosalicylsäure, Anilin, Pikrinsäure aus demselben erhalten; aber alle diese Körper zeigen nur die Verwandtschaft des Isatins zur Benzolgruppe, ohne einen bestimmten Anhalt zur Feststellung seiner Constitution zu geben. In derselben Weise schlugen die Reductionsversuche fehl, welche Laurent und, mit unserer Arbeit gleichzeitig, Schützenberger *) angestellt haben, indem die von diesen Chemikern erhaltenen neuen Körper, wie das Isatyd, das Indin, Hydrindin u. a. eine noch complicirtere Zusammensetzung besitzen wie das Isatin und also nur von dem Ziele abführen können. Bei einer neuen Untersuchung handelte es sich also darum, diese beiden Klippen zu vermeiden, und sowohl die Abspaltung des Kohlenstoffs als auch die

*) Bulletin de la société chimique à Paris, Sept. 1865, p. 170.

Bildung complicirterer Producte zu verhindern. Die Oxydation des Isatins lieferte keine Resultate, da nur harzige Körper und Spaltungsproducte (unter anderen auch Benzoësäure beim Behandeln mit Alkohol und salpetriger Säure) erhalten wurden. Dagegen führte die Reduction zum Ziele.

I. *Reductionsproducte des Isatins und Abkömmlinge derselben durch Substitution.*

Die Reduction des Isatins liefert zwei neue Körper von der Zusammensetzung $C_8H_7NO_2$ und C_8H_7NO. Geht man von der Isatinsäure $C_8H_7NO_3$ anstatt vom Isatin aus, so stehen diese drei Substanzen in derselben Beziehung zu einander, wie die Pyrogallussäure, die Oxyphensäure und die Phenylsäure, und man kann sie als HO Substitutionsproducte der Gruppe C_8H_7N betrachten, die wir Indol nennen wollen :

$C_8H_7NO_3$	$C_8H_4N(HO)_3$	Trioxindol (Isatinsäure)
$C_8H_7NO_2$	$C_8H_5N(HO)_2$	Dioxindol (Hydrindinsäure)
C_8H_7NO	$C_8H_6N(HO)$	Oxindol.

Das chemische Verhalten dieser Substanzen stimmt vollständig damit überein, da sich das Oxindol ganz ähnlich verhält wie das Oxybenzol (Phenylsäure), da ferner das Dioxindol zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffe besitzt, und sich endlich die Natur der Isatinsäure am Einfachsten von dieser Zusammensetzung ableiten läfst. Damit bleiben für die drei Körper nur noch zwei Punkte zu erörtern, die Constitution der Gruppe C_8H_7N und die Stellung des HO in derselben. Für die Constitution des Indols können die Reactionen einigen Aufschlufs geben, bei denen Kohlenstoff abgespalten wird. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geben alle drei Verbindungen Anilin, beim Behandeln des Isatins mit Salpetersäure hat man Pikrinsäure erhalten. Hieraus ergiebt sich, dafs die Benzolgruppe in dem Indol angenommen werden mufs, und ferner, dafs ein At. Stickstoff sich in dem Benzol

befindet. Läfst man die Zerstörung nicht so weit gehen und spaltet man nur ein Atom Kohlenstoff ab, so erhält man Nitrosalicylsäure oder Anthranilsäure, d. h. Benzolderivate, die durch Eintritt von einem Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom in die Benzolgruppe gebildet werden.

Das zweite Kohlenstoffatom kann nicht mit dem Benzol verbunden sein, weil sonst bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Art von Phtalsäure entstehen müfste. Mit dem Stickstoff kann es auch nicht in Form von Cyan zusammenhängen, da das Indol dann nichts anderes als Cyanmethylbenzol $C_6H_4(CN)CH_3$ wäre und dieses nach dem Verhalten der Indolderivate unmöglich ist. Dagegen macht die leichte Abspaltbarkeit desselben es sehr wahrscheinlich, dafs es mit dem siebenten Kohlenstoffatom verbunden ist, ähnlich wie im Aethylbenzol, welches bei der Oxydation auch sehr leicht den einen Kohlenstoff verliert. Hiernach könnte das Indol ein Aethylbenzol sein, in welchem ein Atom Stickstoff drei Atome Wasserstoff im Benzol vertritt, $C_6H_2N(C_2H_5)$. Die grofse Beständigkeit des Stickstoffs stimmt nun allerdings mit dieser Formel überein, aber die Oxydationsproducte des Indols machen sie dennoch sehr unwahrscheinlich. Man sieht nämlich, dafs ein solches Azoäthylbenzol bei der Oxydation erst eine entsprechende Azoalphatoluylsäure $C_6H_2N(CH_2[CO]HO)$ und dann eine Azobenzoësäure $C_6H_2N(COHO)$ geben müfste; die Natur des letzten Oxydationsproductes, des Isatins, läfst sich aber trotz der übereinstimmenden Zusammensetzung nicht mit einer solchen Ansicht zusammenreimen. Es bleibt daher nichts anderes übrig als anzunehmen, dafs das achte Kohlenstoffatom zu gleicher Zeit mit dem siebenten Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom verbunden ist, welches letztere dann wieder mit dem Benzol zusammenhängt. Dadurch ist dann eine geschlossene Kette gebildet, welche vom Benzol ausgeht und wieder darin endigt, und auf der einen Seite

mit Kohlenstoff, auf der anderen mit Stickstoff an demselben befestigt ist. Man kann sich die Art der Verbindung auf verschiedene Weise denken; die folgende scheint uns am Besten mit der Constitution der Oxyproducte übereinzustimmen, ohne dafs wir uns jedoch mit Bestimmtheit dafür entscheiden könnten:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} CH$$

In dieser Formel ist ein Kohlenstoff vermittelst einer Verwandtschaftseinheit mit dem Benzol, vermittelst der andern mit dem zweiten Kohlenstoff verbunden, der selbst vermittelst zweier Einheiten mit dem Stickstoff in Verbindung steht, welcher letztere endlich mit der dritten Einheit an dem Benzol haftet. Der Stickstoff ist nach dieser Gruppirung ganz und gar mit Kohlenstoff verbunden, und kann daher keine andere Verbindung eingehen, ohne dafs Kohlenstoff abgelöst würde. Hiermit stimmt auch die grofse Beständigkeit überein, die derselbe im Isatin und den Derivaten zeigt, und der Umstand, dafs es auf keine Weise gelingt ihn anzugreifen, wenn nicht zu gleicher Zeit ein Kohlenstoff abgespalten wird, wie es bei der Bildung der Nitrosalicylsäure und der Anthranilsäure geschieht. Der Stickstoff verläugnet seine basische Natur in diesen Verbindungen übrigens nicht, da das Dioxindol und das Oxindol mit Säuren krystallisirende Verbindungen geben.

Was die Stellung der HO-Gruppen in dem Indol betrifft, so scheinen in der Isatinsäure zwei lockerer gebunden zu sein als die dritte, da Natriumamalgam die Reduction nicht weiter wie bis zum Oxindol führt. Diese zwei locker gebundenen HO-Gruppen geben bekanntlich sehr leicht Wasser ab, indem aus der Isatinsäure Isatin entsteht:

$$\underset{\text{Isatinsäure}}{C_8H_4N(HO)_3} - H_2O = \underset{\text{Isatin}}{C_8H_4NO(HO)}$$

und verhalten sich daher wie die zwei Wasserreste im Aldehyd, Aceton und in der Säure. Man kann nämlich annehmen, dafs der Aldehyd eine Dioxyverbindung ist, deren Aethyläther, das Acetal, beständig ist, die aber im freien Zustand in das Anhydrid übergeht. Die beiden HO-Gruppen stehen im Aldehyd offenbar nur mit einem Kohlenstoffatome in Verbindung, da bei weiterer Oxydation, in der Essigsäure z. B., nur ein Kohlenstoffatom angegriffen erscheint. So erhält man für Alkohol, Aldehyd und Essigsäure folgende Formeln :

Alkohol	$CH_3CH_2(HO)$
Aldehyd	$CH_3CH(HO)_2 - H_2O = C_2H_4O$
Essigsäure	$CH_3C(HO)_3 - H_2O = C_2H_3O(HO)$.

In der Isatinsäure hat man nun wie in der Essigsäure 3 HO, welche ebenfalls unter Isatinbildung Wasser verlieren, dieselben können aber nicht mit einem Atome Kohlenstoff verbunden sein, weil bei einer geschlossenen Kette kein C mit 3 H in Verbindung stehen kann. Da andererseits aber so leicht Anhydridbildung erfolgt, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs 2 HO ähnlich wie im Aldehyd oder im Aceton mit einem C verbunden sind und unter Wasseraustritt eine acetonartige Gruppe geben, während das dritte HO sich an einer anderen Stelle befindet :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(HO)_2 - H_2O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO \quad \text{Aceton}$$

$$\text{Isatinsäure} \quad C_7H_4N(HO)\}C(HO)_2 - H_2O = C_7H_4N(HO)\}CO \quad \text{Isatin.}$$

Das Paar (HO) kann ferner nicht im Benzol enthalten sein, da die Oxyderivate desselben keine Neigung zur Anhydridbildung besitzen, und man daher mit Kekulé die Wasserstoffatome in demselben einzeln mit Kohlenstoff verbunden annimmt. Diese Wasserreste müssen sich also in Verbindung mit einem abspaltbaren Kohlenstoffatome befinden.

Reducirt man das Isatin, so geht Dasselbe vor sich wie bei der Ueberführung des Acetons in den Acetonalkohol :

Acetonalkohol $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CH(HO)$ Dioxindol $C_7H_4N(HO)\}CH(HO)$

und man bekommt die Dioxysubstanz (Hydrindinsäure), aus der endlich durch weitere Reduction noch ein HO entfernt werden kann. Die Stellung des im Oxindol befindlichen letzten Wasserrestes kann noch nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden, indessen macht die Bildung von Salzen es wahrscheinlich, dafs sich derselbe im Benzol befindet. Hiernach kann man für Isatinsäure, Isatin, Dioxindol und Oxindol folgende Formeln aufstellen, wenn man die oben besprochene Constitution des Indols zu Grunde legt :

```
     CH2
    /   \
C6H4     CH      hypothetische Gruppe Indol.
    \   /
     N

         C(HO)2
        /      \
C6H3(HO)        CH      Isatinsäure.
        \      /
          N

         CO
        /  \
C6H3(HO)    CH      Isatin.
        \  /
         N

         CH(HO)
        /      \
C6H3(HO)        CH      Dioxindol (Hydrindinsäure).
        \      /
           N

         CH2
        /   \
C6H3(HO)     CH      Oxindol.
        \   /
          N
```

Gegen Chlor und Brom verhalten sich die Indolverbindungen wie das Isatin und geben Substitutionsverbindungen, mit salpetriger Säure giebt das Dioxindol und das Oxindol merkwürdiger Weise Nitrosoderivate, die sich von einander durchaus verschieden verhalten. Die Oxindole geben unter Wasseraustritt sehr leicht complicirtere Verbindungen, zu

denen das Isatyd, das Indin, Hydrindin, Isatan u. s. w. gehören, und deren Bildung das Studium der einfachen Abkömmlinge des Isatins wesentlich erschwert. Wir werden diese Condensationsproducte in einer späteren Mittheilung besprechen.

Dioxindol (Hydrindinsäure).

Isatin (Anhydrid des Trioxindols) wird bekanntlich in saurer Lösung leicht zu Isatyd reducirt. Behandelt man dieses Isatyd dann mit Natriumamalgam, so wird es weiter in Dioxindol übergeführt und dieses kann durch Oxydation wieder zu Isatyd und Isatin zurückgeführt werden. Hiernach erscheint das Isatyd als ein intermediärer Körper zwischen Di- und Trioxindol, eine Art von Alloxantin :

Isatin	$C_8H_5NO_2$
Isatyd	$C_{16}H_{12}N_2O_4$
Dioxindol	$C_8H_7NO_2$.

In alkalischer Lösung wird das Trioxindol sogleich in Dioxindol übergeführt, so dafs Natriumamalgam mit Isatin zusammengebracht direct Dioxindol liefert, ohne Bildung von Isatyd. Man verfährt am Besten so, dafs man Isatin mit Wasser übergiefst und allmälig mit Vermeidung von Erwärmung hartes fünfprocentiges Natriumamalgam in Stücken zusetzt. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst dunkelviolett, dann braun und endlich, wenn die Operation beendigt ist, bei einer Menge von 50 Grm. Isatin ungefähr nach ein bis zwei Tagen, schmutziggelb. Bei starker Concentration scheidet sich das Natronsalz des Dioxindols schon in kurzer Zeit in farblosen kleinen Würfeln ab und gegen Ende der Operation in warzenförmigen Krusten. Die ganze Masse wird dann in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und mit Chlorbaryum gefällt. Das Barytsalz fällt aus

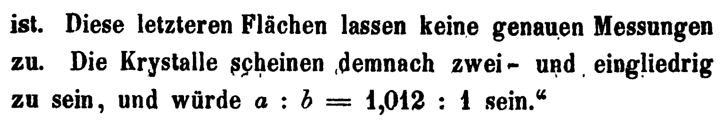
concentrirten Lösungen als gelblichweifse Schüppchen und bei heftigem Umrühren oft als Krystallmehl plötzlich zu Boden; aus verdünnteren Lösungen schiefst es in ausgebildeten Würfeln an. Das ausgewaschene Salz wird endlich mit ungefähr sechszehn Theilen Wasser und der nöthigen Menge Schwefelsäure in einem verschlossenen Gefäfse einige Zeit digerirt, zuerst öfter umgeschüttelt und dann ruhig stehen gelassen. Es krystallisirt dann ein beträchtlicher Theil des Dioxindols in grofsen, schwach bräunlich gefärbten Krystallen aus, die vom schwefelsauren Baryt leicht durch Schlämmen befreit werden können. Die Mutterlauge wird durch Barytwasser genau von aller Schwefelsäure befreit, im Vacuumapparat bei 40 bis 50° C. auf den vierten Theil eingekocht und wieder in einem verschlossenen Gefäfse zum Krystallisiren hingestellt. Die letzte Mutterlauge kann dann noch weiter im Vacuumapparate concentrirt werden. Bei dem Eindampfen des Dioxindols mufs sorgfältig die Luft abgehalten werden, da dasselbe in Lösung sich schon in der Kälte und beim Erwärmen sehr leicht zu Isatyd oxydirt. Bei Verarbeitung kleinerer Mengen genügt die Anwendung einer Luftpumpe; man nimmt dann aber zweckmäfsig die Zersetzung des Barytsalzes in etwas concentrirterer Lösung und bei gelinder Wärme vor, so dafs beim Erkalten schon ein Theil Dioxindol auskrystallisirt.

Das Dioxindol krystallisirt in nadelförmigen, in Gruppen zusammenhängenden Krystallen, bei mäfsiger Concentration der Lauge aber und Ruhe in ziemlich grofsen gelblichen durchsichtigen rhombischen Prismen. Herr Professor Rammelsberg hat die Güte gehabt, die Krystalle letzterer Form zu bestimmen.

„Die gelblichen durchsichtigen Krystalle erscheinen als rhombische Prismen *p* mit Winkeln von 78°40′ und 101°20′, von denen die stumpfen durch die Fläche *b* grade abge-

stumpft sind, die mit p 129°20′ macht und durch deren Vorherrschen die Krystalle oft tafelartig sind. Blofs diese Flächen sind glänzend und zu Messungen geeignet. Die Endigung bildet eine matte oft vertiefte Endfläche c, welche gegen beide p gleich geneigt zu sein scheint, etwa unter 117° (und 63°), während der Winkel bc wahrscheinlich = 90° ist. Die scharfen Kanten pc sind ganz schmal durch o' und die hintere (spitze) Ecke ppc durch eine kleine Fläche r' abgestumpft, wobei

$$o' : p = 150 \text{ bis } 154^0$$
$$c : r' \text{ nahe } = 90^0$$



ist. Diese letzteren Flächen lassen keine genauen Messungen zu. Die Krystalle scheinen demnach zwei- und eingliedrig zu sein, und würde $a : b = 1{,}012 : 1$ sein."

Das Dioxindol, aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, wird in blendend weifsen durchsichtigen Krystallen erhalten. Dieselben sind an der Luft beständig, in 12 Theilen kalten, 6 Theilen kochenden Wassers, 15 Theilen kalten und 10 kochenden absoluten Alkohols, so wie in einem Gemische von Alkohol und Aether löslich. Bis 130° C. lassen sie sich unverändert erhitzen, über diese Temperatur hinaus beginnt allmälige Zersetzung; bei 150° C. war jedoch noch kein Wasser fortgegangen. Bei 180° C. schmelzen sie zu einer violetten Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer strahlenförmigen Krystallmasse erstarrt, die schwer, aber vollständig in Wasser löslich ist. Bei 195° C. setzen sich im Röhrchen Anilintröpfchen an und das Ganze ist zu einer rosenrothen amorphen Masse umgewandelt. Auf Platinblech erhitzt verbrennen die Krystalle mit rufsender Flamme unter Geruch nach Anilin.

Dioxindol und seine Salze verbrennen sehr schwer; die Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen sind mit chromsaurem Blei und Sauerstoffgas ausgeführt, die Stickstoffbestimmungen mit Natronkalk und Glühen des Platinsalmiaks.

1. 0,2310 Grm. Substanz gaben 0,5460 Kohlensäure und 0,1065 Wasser, entsprechend 64,44 pC. C und 5,07 pC. H.
2. 0,1870 Grm. Substanz gaben 0,4410 Kohlensäure und 0,0812 Wasser, entsprechend 64,43 pC. C und 4,82 pC. H.
3. 0,4095 Grm. Substanz gaben 0,9672 Kohlensäure und 0,1776 Wasser, entsprechend 64,41 pC. C und 4,81 pC. H.
4. 0,2377 Grm. Substanz gaben 0,0155 Pt, entsprechend 0,0219 Stickstoff oder 9,23 pC. N.

Die Formel $C_8H_7NO_2$ verlangt :

	berechnet		gefunden			
			1.	2.	3.	4.
8 C	96	64,43	64,44	64,43	64,41	—
7 H	7	4,71	5,07	4,82	4,81	—
N	14	9,39	—	—	—	9,23
2 O	32	21,47	—	—	—	—
	149	100,00.				

Die wässerige Lösung des Dioxindols, Anfangs klar und von hellgelber Farbe, oxydirt sich sehr bald bei Luftzutritt an ihrer Oberfläche zu einer rosenrothen, immer dunkeler werdenden Flüssigkeit; beim Erhitzen ist dieselbe sehr bald in der ganzen Masse tief roth gefärbt und nach dem Abdampfen findet man im Rückstande Isatin und Condensationsproducte.

Dioxindol löst sich in Salzsäure und giebt mit derselben eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_7NO_2$, HCl, welche in grofsen zu Krusten vereinigten Warzen krystallisirt.

1. 0,6210 Grm. Substanz gaben 0,4550 Chlorsilber, entsprechend 18,63 pC. HCl.
2. 0,2860 Grm. Substanz gaben 0,2300 Chlorsilber, entsprechend 20,45 pC. HCl.

Die Formel $C_8H_7NO_2$, HCl verlangt :

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
8 C	96	—	—	—
7 H	7	—	—	—
N	14	—	—	—
2 O	32	—	—	—
HCl	36,5	19,6	18,68	20,45
	185,5.			

Die wässerige Lösung, im Wasserbade bis zum Syrup eingedampft, erstarrt zu Krystallen der Verbindung; bei weiterem Eindampfen verwandelt sich die gröfste Menge durch Oxydation in Isatyd.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Dioxindol ebenfalls und färbt sich damit violett; auf Zusatz von Wasser fallen weifse Flocken, die zu einer strahlig-krystallinischen Masse eintrocknen, welche die Zusammensetzung $C_8H_7NO_2, SH_2O_4, H_2O$ besitzt.

1. 0,1921 Grm. Substanz ergaben 0,1925 schwefelsaures Baryum, entsprechend 37,05 pC. SH_2O_4.
2. 0,2662 Grm. Substanz ergaben 0,2684 schwefelsaures Baryum, entsprechend 37,19 pC. SH_2O_4.

Die Formel $C_8H_7NO_2, SH_2O_4 + H_2O$ verlangt :

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
8 C	96	—	—	—
7 H	7	—	—	—
N	14	—	—	—
2 O	32	—	—	—
SH_2O_4	98	36,98	37,05	37,19
H_2O	18	—	—	—
	265.			

Wirft man einen Krystall Dioxindol in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, so tritt bei gelindem Erwärmen eine sehr heftige Reaction ein; auf Zusatz von Wasser scheiden sich röthliche Oeltröpfchen ab, die nach Nitrobenzol oder Bitter-

mandelöl riechen. Erwärmt man feuchtes Dioxindolsilber bei 60° C., so scheiden sich auf der Oberfläche Tropfen von Bittermandelöl ab, indem das Silber reducirt wird. Auch salpetersaures Silberoxyd wird von Dioxindol reducirt; in der Flüssigkeit findet sich Isatin. Ammoniak färbt die alkoholische Lösung des Dioxindols sofort violett und giebt beim Kochen derselben einen violetten Niederschlag, der in Salzsäure löslich ist.

Das Dioxindol enthält zwei Wasserreste und kann demnach auch zwei Metall aufnehmen; indessen wird für gewöhnlich mit Ausnahme des Bleisalzes nur ein Wasserstoff vertreten. Dafs dem wirklich so ist, zeigt das Nitrososubstitutionsproduct desselben, welches eine wohlcharacterisirte zweibasische Säure ist. Die Salze der Alkalien sind in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, die der Erden schwer und die der Metalle unlöslich. Getrocknet sind sie an der Luft beständig, im feuchten Zustande oxydiren sich die meisten leicht und geben mit alkoholischem Ammoniak dieselbe violette Färbung wie das freie Dioxindol.

Dioxindolnatron bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der Säure. Das bei der Reduction des Isatins erhaltene rohe Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt oder durch Aether und Alkohol aus der concentrirten Lösung gefällt, wobei es sich in silberglänzenden Schüppchen abscheidet. In Wasser ist es sehr leicht, in concentrirter Natronlauge schwerer löslich; bei 110° C. verliert es kein Wasser, zersetzt sich schon bei 120° C. und giebt bei weiterem Erhitzen in viel höherem Grade wie die übrigen Salze ein weifses, der Benzoësäure ähnliches Sublimat.

1. 0,4040 Grm. Substanz gaben 0,6864 Kohlensäure und 0,1775 Wasser, entsprechend 46,32 pC. C und 4,88 pC. H.

2. 0,4898 Grm. gaben mit Schwefelsäure erhitzt 0,1755 SNa_2O_4, entsprechend 11,08 pC. Na.

Die Formel $C_8H_6NaNO_2 + 2\,H_2O$ verlangt :

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
8 C	96	46,37	46,32	—
10 H	10	4,83	4,88	—
Na	23	11,11	—	11,03
N	14	—	—	—
4 O	64	—	—	—
	207.			

Das Ammoniaksalz konnte wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht dargestellt werden. Die Kali-, Magnesia- und Kalksalze krystallisiren gut und sind schwerer löslich wie das Natronsalz.

Dioxindolbaryt wird aus dem Natronsalze dargestellt wie schon oben angegeben. Er bildet kleine weifse würfelförmige Krystalle, welche in Wasser und verdünntem Alkohol schwerlöslich sind, bei 130° C. kein Wasser verlieren, sich aber schön gelblich färben und weiter erhitzt Anilin und ein weifses krystallinisches Sublimat in Nadeln geben. Das Salz enthält zwei Krystallwasser, die unter Zersetzung des Salzes erst bei 160° C. fortgehen.

1. 0,3456 Grm. Substanz gaben 0,4792 Kohlensäure und 0,1186 Wasser, entsprechend 37,81 pC. C und 3,81 pC. H.

2. 0,1997 Grm. Substanz gaben 0,2820 Kohlensäure und 0,0725 Wasser, entsprechend 38,5 pC. C und 4,0 pC. H.

3. 0,3597 Grm. Substanz gaben 0,1673 $S\overset{''}{Ba}O_4$, entsprechend 0,0992 Ba.

4. 0,2947 Grm. Substanz gaben 0,135 $S\overset{''}{Ba}O_4$, entsprechend 0,0790 Ba.

Die Formel $C_{16}H_{12}\overset{''}{Ba}N_2O_4 + 4\,H_2O$ verlangt :

	berechnet		gefunden			
			1.	2.	3.	4.
16 C	192	38,0	37,81	38,5	—	—
20 H	20	3,96	3,81	4,0	—	—
$\overset{\prime\prime}{Ba}$	137	27,14	—	—	27,58	26,9
2 N	28	—	—	—	—	—
8 O	128	—	—	—	—	—
	505.					

Dioxindolkupfer wird erhalten durch Vermischen einer Lösung des Natronsalzes mit essigsaurem Kupfer; unter dem Exsiccator scheiden sich regelmäfsige Rhomboëder von blauer Farbe ab, die an der Luft beständig, in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich sind. Das Salz gab bei der Analyse Zahlen, welche in der Mitte stehen zwischen ein und zwei Metall, und ist daher entweder ein Gemenge eines ein- und eines zweibasischen Salzes gewesen, oder ein Doppelsalz.

Dioxindolsilber erhält man durch Zusatz von Ammoniak zu einer mit salpetersaurem Silberoxyd gemischten Lösung des Natronsalzes. Es fällt als weifser krystallinischer Niederschlag, der im Lichte und durch Wärme sehr leicht veränderlich ist. Das Salz enthält kein Krystallwasser und nur 1 Silber.

1. 0,7438 Grm. Substanz gaben durch Glühen 0,3120 Silber.
2. 0,2403 Grm. Substanz gaben durch Glühen 0,1014 Silber.

Die Formel $C_8H_6AgNO_2$ verlangt :

	berechnet	gefunden	
		1.	2.
Ag	42,18	41,96	42,19.

Es scheint auch ein ähnliches Doppelsalz wie beim Kupfer zu existiren, welches in zwei Säuren drei Silber enthält. Ein Salz von dieser Zusammensetzung wurde wiederholt erhalten durch Vermischen einer Dioxindollösung mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak und Fällen mit Alkohol. Es schied sich als gelblich-weifser krystallinischer

Niederschlag ab, oder in gelblichen Flocken, die beim Schütteln zusammenballen. Dieses Salz färbt sich am Lichte nur sehr langsam, während es in der Wärme im feuchten Zustande eben so unbeständig ist, wie das vorige. Es enthält 5 H_2O Krystallwasser.

1. 0,3722 Grm. Substanz gaben 0,3656 Kohlensäure und 0,0980 Wasser, entsprechend 27,08 pC. C und 2,92 pC. H.
2. 0,2223 Grm. Substanz gaben 0,1351 AgCl, entsprechend 0,10167 Ag.
3. 0,4963 „ „ „ 0,3036 „ „ 0,2284 „
4. 0,3468 „ „ „ 0,2090 „ „ 0,1572 „

Die Formel $C_{16}H_{11}Ag_3N_2O_4 + 5\,H_2O$ verlangt :

	berechnet		gefunden			
			1.	2.	3.	4.
16 C	192	27,08	27,08	—	—	—
21 H	21	2,97	2,92	—	—	—
3 Ag	324	45,69	—	45,73	46,02	45,32
2 N	28	—	—	—	—	—
9 O	144	—	—	—	—	—
	709.					

Dioxindolblei fällt beim Vermischen einer Lösung der Säure oder des Natronsalzes mit basisch-essigsaurem Blei als weifser Niederschlag, der aus kleinen prismatischen Krystallen besteht. Mit Alkohol ausgewaschen wird derselbe schnell getrocknet und neben Schwefelsäure und einem Gemenge von Kalk und Eisenvitriol in das Vacuum gebracht. Ohne diese Vorsicht erhält man das Salz röthlich oder gefärbt. Schon bei 90° C. wird das Bleisalz braun, verliert aber bei 130° C. noch kein Wasser; es enthält zwei Krystallwasser.

1. 0,3115 Grm. Substanz gaben 0,2795 Kohlensäure und 0,0678 Wasser, entsprechend 24,46 pC. C und 2,41 pC. H.
2. 0,6895 Grm. Substanz gaben 0,5365 $S\overset{\prime\prime}{Pb}O_4$, entsprechend 0,3664 Pb.

Die Formel $C_8H_5\overset{\prime\prime}{Pb}NO_2 + 2\,H_2O$ verlangt :

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
8 C	96	24,61	24,46	—
9 H	9	2,30	2,41	—
Pb	207	53,08	—	53,14
N	14	—	—	—
4 O	64	—	—	—
	390.			

Dieses Salz enthält also zwei Metall auf das Dioxindol. Im Dioxindol lassen sich wie beim Isatin ein und zwei Wasserstoff durch Chlor und Brom ersetzen. Leitet man in eine kalte gesättigte Lösung desselben einen sehr langsamen Chlorstrom, so scheiden sich schon nach den ersten Blasen gelbliche nadelförmige Krystalle aus, welche aus Chlordioxindol bestehen und der Zusammensetzung $C_8H_6ClNO_2$ entsprechen.

1. 0,2320 Grm. Substanz gaben 0,4527 Kohlensäure und 0,0671 Wasser, entsprechend 53,21 pC. C und 3,21 pC. H.
2. 0,2372 Grm. Substanz gaben 0,4541 Kohlensäure und 0,0669 Wasser, entsprechend 52,20 pC. C und 3,13 pC. H.
3. 0,1870 Grm. Substanz gaben 0,1490 Chlorsilber, entsprechend 19,71 pC. Cl.

Die Formel $C_8H_6ClNO_2$ verlangt :

	berechnet		gefunden		
			1.	2.	3.
8 C	96	52,31	53,21	52,20	—
6 H	6	3,10	3,21	3,13	—
Cl	35,5	19,34	—	—	19,71
N	14	—	—	—	—
2 O	32	—	—	—	—
	183,5.				

Die Substanz ist in Wasser und Alkohol schwerer löslich wie das Dioxindol, färbt sich bei 80° C. bräunlich, und sublimirt, weiter erhitzt, unter Bildung gelber, stechender Dämpfe.

Bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors auf die ursprünglich genommene Dioxindollösung fallen schmutziggrün aussehende undurchsichtige Schüppchen, welche aus Bichlordioxindol von der Formel $C_8H_5Cl_2NO_2$ bestehen.

0,2260 Grm. Substanz gaben 0,3023 Chlorsilber, entsprechend 33,09 pC. Cl.

Die Formel $C_8H_5Cl_2NO_2$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Cl	32,56	33,09.

Die Substanz ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leichter löslich und fängt schon bei 75° C. an sich zu zersetzen.

Bei der Einwirkung des Broms auf eine wässerige gesättigte Dioxindollösung findet, wenn Brom im Ueberschusse zugesetzt wird, zuerst die Bildung und Abscheidung röthlichgelber Bättchen von Bibromdioxindol statt, während aus der abfiltrirten Mutterlauge nach einiger Zeit Krystalle der Verbindung mit 1 Brom anschiefsen.

0,2970 Grm. Substanz gaben 0,3614 Bromsilber, entsprechend 51,78 pC. Br.

Die Formel $C_8H_5Br_2NO_2$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Br	52,11	51,78.

Die Substanz ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich; Kalilauge löst sie zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure sie unverändert wieder fällt. Sie bräunt sich bei 115° C., schmilzt bei 170° C. und sublimirt in dunkelrothen prismatischen Nadeln.

Bromdioxindol erhält man, wie oben angegeben, aus der Mutterlauge des Bibromdioxindols oder durch Zusatz von Bromwasser zu einer Dioxindollösung. Aus verdünnten Lösungen und in Ruhe schiefsen prächtige schwach hellgelbe prismatische Nadeln an, welche zu sternförmigen Krystallgruppen vereinigt sind.

1. 0,2360 Grm. Substanz gaben 0,3686 Kohlensäure und 0,0531 Wasser, entsprechend 42,59 pC. C und 2,50 pC. H.
2. 0,2630 Grm. Substanz gaben 0,2114 Bromsilber, entsprechend 34,86 pC. Br.

Die Formel $C_8H_6BrNO_2$ verlangt :

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
8 C	96	42,10	42,59	—
6 H	6	2,63	2,50	—
Br	80	35,08	—	34,86
N	14	—	—	—
2 O	32	—	—	—
	228.			

Das Bromdioxindol ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, färbt sich bei 130° C. violett, schmilzt bei 165° C. zu einer violetten Flüssigkeit, die strahlenförmig beim Erkalten erstarrt, und sublimirt bei 180° C. in gelblich-weifsen Flittern.

Die Chlorderivate des Dioxindols sind wahrscheinlich identisch mit den β Chlor- und β Bichlorisatinsäuren von Erdmann, welche derselbe aus Chlorisatyd durch Behandlung mit Kali darstellte. Wir haben oben den Uebergang des Isatyds in Dioxindol durch Einwirkung von Kali erwähnt und es unterliegt keinem Zweifel, dafs aus einem Chlor- und Bichlorisatyd auf gleichem Wege auch Chlor- und Bichlordioxindol entstehen können.

Nitrosodioxindol.

Dioxindol wird von Salpetersäure leichter angegriffen wie Isatin und liefert dabei verschiedene Zersetzungsproducte, welche durch Spaltung entstehen. Auch in alkoholischer Lösung wird das Dioxindol von salpetriger Säure angegriffen und giebt je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Producte. Läfst man die salpetrige Säure längere Zeit ein-

wirken, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser ein Oel ab, welches mit Wasserdämpfen flüchtig und nichts Anderes als Benzoëäther ist. Auch aus dem Isatin bekommt man unter diesen Umständen Benzoëäther, aber nur in geringer Menge, und es steht diese Reaction offenbar in einem nahen Zusammenhange mit der Bildung des Bittermandelöls beim Erwärmen des feuchten Dioxindolsilbers. Die weiteren Zersetzungsproducte bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf alkoholische Dioxindollösung haben wir nicht verfolgt, sondern uns vorläufig begnügt, das erste Product der Einwirkung, welches die Gruppe des Dioxindols noch unverändert enthält, das Nitrosodioxindol, genauer zu studiren. Das Nitrosodioxindol bildet sich immer zuerst bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die alkoholische Lösung; es wird aber sowohl von einem Ueberschusse von salpetriger Säure als auch durch längeres Verweilen in der Flüssigkeit wieder zerstört und es gehört daher zu seiner Darstellung einige Vorsicht. Man verfährt am Besten so, dafs man zehn Theile absoluten Alkohol mit salpetriger Säure sättigt und dann die Lösung von einem Theile Dioxindol in möglichst wenig Alkohol hinzusetzt. Darauf fügt man fünf Theile kohlensaures Kali mit absolutem Alkohol feingerieben hinzu und schüttelt nun, bis sich die Masse unter schwachem Erwärmen roth färbt. Bisweilen ist es nöthig die Reaction durch gelindes Erwärmen zu untersützen, bisweilen ist die Reaction auch zu weit gegangen und es bleibt dann das kohlensaure Kali gelb, ohne sich roth zu färben. Wenn die Masse wieder erkaltet ist, wascht man sie mit absolutem Alkohol aus, verjagt aus dem Pulver allen Alkohol durch Abdampfen, löst in Wasser und fällt mit Salzsäure das Nitrosodioxindol aus. Durch mehrmaliges Lösen in Kalilauge, Behandeln mit Thierkohle und Fällen mit Salzsäure läfst es sich sehr leicht rein erhalten. Weniger zweckmäfsig ist es, dasselbe durch Umkrystallisiren

zu reinigen, da dieses mit beträchtlichem Verluste verbunden ist. Das aus dem Kalisalze durch Salzsäure gefällte Nitrosodioxindol ist ein gelbliches krystallinisches Pulver oder auch eine filzige Masse von Nadeln. Aus Wasser, in welchem es schwer löslich ist, umkrystallisirt wird es in gelben, moosartigen gekrümmten Nadeln, welche sehr spröde sind, erhalten. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt sehr hoch, zwischen 300 und 310° C. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit wieder krystallinisch und sublimirt bei stärkerem Erhitzen bei 340° C. in weifsen Nadeln.

Das Nitrosodioxindol giebt mit alkoholischem Ammoniak gekocht nicht die characteristische violettrothe Reaction, wie das Dioxindol.

Bei der Analyse gaben die im Vacuo über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verschiedener Bereitung folgende Zahlen :

1. 0,2344 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt 0,4620 Kohlensäure, entsprechend 53,75 pC. C und 0,0780 Wasser, entsprechend 3,70 pC. H.
2. 0,3594 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Blei, vorgelegtem Kupfer und nachherigem Darüberleiten von Sauerstoffgas verbrannt 0,7140 Kohlensäure, entsprechend 54,18 pC. C und 0,1162 Wasser, entsprechend 3,59 pC. H.
3. 0,2989 Grm. Substanz gaben, wie Nr. 2 verbrannt, 0,5946 Kohlensäure, entsprechend 54,25 pC. C und 0,0960 Wasser, entsprechend 3,57 pC. H.
4. 0,4969 Grm. Substanz gaben 69 CC. Stickstoff bei 12° C. und 756,61 Millimeter Druck, entsprechend 16,4 pC. N.

Die Formel $C_8H_6(NO)NO_2$ verlangt :

	berechnet		gefunden			
			1.	2.	3.	4.
8 C	96	53,93	53,75	54,18	54,25	—
6 H	6	3,37	3,70	3,59	3,57	—
2 N	28	15,73	—	—	—	16,4
3 O	48	26,97	—	—	—	—
	178	100,00.				

Die Substanz zur Analyse 1 war viermal aus Kalilauge ausgefällt, die zur Analyse 2 viermal aus dem Kaliumsalz gefällt, dann in das Ammoniaksalz verwandelt, aus diesem ausgefällt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Substanz zur Analyse 3 und 4 war zweimal aus dem Kaliumsalz gefällt und aus Wasser umkrystallisirt.

Die Stickstoffbestimmung liefs sich durch Verbrennen der Substanz mit Natronkalk nicht ausführen.

Eine eigenthümliche Erscheinung ist es, dafs sich das Nitrososubstitutionsproduct mit so aufserordentlicher Leichtigkeit und auch, wenn die Operation gut geleitet ist, ohne Nebenproducte bildet, während das Nitroproduct durch weiteres Behandeln des ersteren mit salpetriger Säure nicht erhalten werden konnte. Wir werden dasselbe Verhalten auch beim Oxindol wieder finden. Beim Isatin dagegen werden auf diese Weise weder Nitroso- noch Nitrosubstitutionsproducte erhalten, sondern nur Spaltungs- und Condensationsproducte.

Durch den Eintritt der Nitrosogruppe wird die Ersetzung der beiden Wasserstoffatome der HO durch Metalle erleichtert, so dafs das Nitrosodioxindol sich wie eine zweibasische Säure verhält.

Nitrosodioxindolammoniak wird durch Lösen das Nitrosodioxindols in sehr verdünntem Ammoniak erhalten und scheidet sich beim Eindampfen und Stehenlassen in weifsen seideglänzenden Blättern ab. Es ist in Wasser sehr schwer löslich; enthält $^1/_2$ H_2O Krystallwasser und verliert beim Erhitzen auf 70° C. schon Ammoniak. Das Salz mit zwei Ammoniak scheint nicht zu existiren.

Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer gaben :

1. 0,2865 Grm. Substanz 0,4939 Kohlensäure, entsprechend 47,18 pC. C und 0,1256 Wasser, entsprechend 4,85 pC. H.

2. 0,3100 Grm. Substanz 0,5334 Kohlensäure, entsprechend 46,92 pC. C und 0,1380 Wasser, entsprechend 4,94 pC. H.

Die Formel $C_8H_5(NH_4)(NO)NO_2 + {}^1/_2\, H_2O$ verlangt :

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
8 C	96	47,06	47,18	46,92
10 H	10	4,90	4,85	4,94
3 N	42	20,59	—	—
$3^1/_2$ O	56	27,45	—	—
	204	100,00.		

Nitrosodioxindolbaryt wird durch Fällen der wässerigen Nitrosodioxindollösung mit Chlorbaryum als weifser, aus mikroscopischen Rhomben bestehender Niederschlag erhalten. In kochendem Wasser ist er löslich.

0,3870 Grm. Substanz gaben 0,3179 kohlensauren Baryt, entsprechend 43,78 pC. Ba.

Die Formel $C_8H_4\overset{''}{Ba}(NO)NO_2$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Ba	43,77	43,78.

Nitrosodioxindolsilber bildet sich durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als gelblich-weifser Niederschlag.

0,5181 Grm. Substanz gaben 0,3330 Silber, entsprechend 64,27 pC.

Die Formel $C_8H_4Ag_2(NO)NO_2$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Ag	64,22	64,27.

Bromnitrosodioxindol.

Bromwasser verursacht in der wässerigen Lösung des Nitrosodioxindols einen Niederschlag von dem Bromsubstitutionsproduct. Dasselbe ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter dagegen in Alkohol, aus dem es in farblosen glänzenden büschelförmig gruppirten prismatischen Nadeln krystallisirt. In Kalilauge gelöst wird es durch Salzsäure in weifsen Flocken aus derselben gefällt. Kochende Salpeter-

säure von 1,2 wirkt nicht darauf ein; rauchende Salpetersäure löst es ohne besondere Reaction. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne sich zu färben, Wasser fällt daraus weifse Flocken. In Salzsäure ist es unlöslich; alkoholisches Ammoniak giebt beim Kochen keine violette Färbung. Bei 275° C. schmilzt es zu einer braunen Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Weiter erhitzt sublimirt es in weifsen Blättchen. Es enthält 3 H_2O, welche bei 140° C. entweichen.

1. 0,4216 Grm. Substanz verloren bei 140° C. 0,0576 Wasser, entsprechend 13,66 pC.
2. 0,2306 Grm. Substanz gaben 0,2094 Kohlensäure, entsprechend 24,76 pC. C und 0,0617 Wasser, entsprechend 2,97 pC. H.
3. 0,1480 Grm. Substanz mit Kalk verbrannt gaben 0,0027 Silber und 0,1360 Bromsilber, entsprechend 40,45 pC. Br.
4. 0,2595 Grm. Substanz mit Natrium reducirt gaben 0,0020 Silber und 0,2375 Bromsilber, entsprechend 39,50 pC. Br.
5. 0,2615 Grm. Substanz mit Kalk verbrannt gaben 0,0122 Silber und 0,2293 Bromsilber, entsprechend 40,76 pC. Br.
6. 0,2279 Grm. Substanz mit Natrium reducirt gaben 0,0279 Silber und 0,1712 Bromsilber, entsprechend 41,00 pC. Br.

Die Formel $C_8H_4Br_2(NO)NO_2 + 3\ H_2O$ verlangt :

	berechnet	gefunden 1.
3 H_2O	13,84	13,66

berechnet			gefunden				
			2.	3.	4.	5.	6.
8 C	96	24,61	24,76	—	—	—	—
10 H	10	2,56	2,97	—	—	—	—
2 Br	160	41,00	—	40,45	39,50	40,76	41,00
2 N	28	—	—	—	—	—	—
6 O	96	—	—	—	—	—	—
	390.						

Die bei 150° C. getrocknete Substanz ergab :

7. 0,3400 Grm. Substanz gaben 0,3490 Kohlensäure, entsprechend 27,99 pC. C und 0,0428 Wasser, entsprechend 1,40 pC. H

8. 0,2860 Grm. Substanz gaben mit Kalk verbrannt 0,0027 Silber und 0,3139 Bromsilber, entsprechend 47,43 pC. Br.

Die Formel $C_8H_4Br_2(NO)NO_2$ verlangt :

berechnet			gefunden	
			7.	8.
8 C	96	28,57	27,99	—
4 H	4	1,19	1,40	—
2 Br	160	47,61	—	47,43
2 N	28	—	—	—
3 O	48	—	—	—
	336.			

Azodioxindol.

Nitrosodioxindol wird mit 6 Theilen Eisenvitriol, überschüssiger Kalilauge und ziemlich vielem Wasser kurze Zeit gekocht und die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt. Es scheidet sich dabei das Azodioxindol in weifsen glänzenden prismatischen Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Zur Reinigung kann es noch einmal in Kalilauge gelöst und mit Salzsäure gefällt werden.

Es ist in Wasser schwer, in kochendem Alkohol leicht, in Salzsäure unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es, ohne sich zu färben. Alkoholische Ammoniaklösung giebt keine Färbung beim Kochen der Substanz. Auf Zusatz von Bromwasser zu einer wässerigen Lösung fallen weifse Flocken einer Bromverbindung. Es schmilzt bei 300° C., sublimirt aber schon bei 260° C. in farblosen glänzenden quadratischen Tafeln. — Das Azodioxindol entsteht durch Sauerstoffentziehung aus dem Nitrosokörper, also ähnlich wie die Azobenzoësäure von Strecker aus der Nitrobenzoësäure. Ob die Constitution dieses Körpers aber mit der Azobenzoësäure übereinstimmt, lassen wir noch dahingestellt, da die beiden Substanzen in physikalischer Beziehung sehr verschie-

den von einander sind; dagegen ähnelt das folgende Reductionsproduct, welches aus diesem durch Natriumamalgam erhalten wird, der Azobenzoësäure auffallend. Dieser Azokörper ist wie die Nitrososubstanz zweibasisch.

Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Blei, vorgelegtem Kupfer und Sauerstoffgas ausgeführt.

1. 0,3504 Grm. Substanz gaben 0,7614 Kohlensäure, entsprechend 59,26 pC. C und 0,1226 Wasser, entsprechend 3,89 pC. H.
2. 0,2587 Grm. Substanz gaben 0,3206 Platin, entsprechend 17,37 pC. N.
3. 0,3220 Grm. Substanz gaben 0,6912 Kohlensäure, entsprechend 58,55 pC. C und 0,1137 Wasser, entsprechend 3,92 pC. H.
4. 0,3139 Grm. Substanz gaben 0,6730 Kohlensäure, entsprechend 58,47 pC. C und 0,1092 Wasser, entsprechend 3,87 pC. H.
5. 0,2686 Grm. Substanz gaben 0,5805 Kohlensäure, entsprechend 58,94 pC. C und 0,0952 Wasser, entsprechend 3,94 pC. H.

Die Formel $C_8H_6N_2O_2$ verlangt :

	berechnet		gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
8 C	96	59,26	59,26	—	58,55	58,47	58,94
6 H	6	3,70	3,89	—	3,92	3,87	3,94
2 N	28	17,29	—	17,37	—	—	—
2 O	32	19,75	—	—	—	—	—
	162	100,00.					

Azodioxindolsilber wird durch Zusatz von Ammoniak zu einer wässerigen Lösung des Azodioxindols, die mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt ist, als weifser krystallinischer Niederschlag erhalten.

0,5749 Grm. Substanz gaben 0,0096 Silber und 0,4248 Chlorsilber, entsprechend 57,28 pC. Ag.

Die Formel $C_8H_4Ag_2N_2O_2$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Ag	57,44	57,28.

Azoxindol.

Behandelt man Nitrosodioxindol mit Natriumamalgam und wenig Wässer, so findet Reduction statt, und es scheidet sich

ein weifses amorphes Pulver von Azoxindolnatron ab. Versetzt man die mit etwas Wasser verdünnte Masse mit Salzsäure, so erhält man das Azoxindol ebenfalls als weifsen amorphen Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich ist. In Alkohol löst sich derselbe leichter und krystallisirt daraus in Würfeln. Mit Salzsäure giebt er eine krystallisirende Verbindung, aus deren Lösung Wasser eine weifse harzartige Substanz abscheidet. Das Azoxindol sublimirt ohne vorher zu schmelzen bei 220° C. in weifsen krystallinischen Blättchen. Das Pulver wird beim Reiben stark electrisch.

1. 0,5630 Grm. Substanz verloren bei 140° C. getrocknet 0,0300 Wasser, entsprechend 5,32 pC.
2. 0,4014 Grm. Substanz gaben 0,9065 Kohlensäure, entsprechend 61,58 pC. C und 0,1755 Wasser, entsprechend 4,85 pC. H.

Die Formel $C_8H_6N_2O + \frac{1}{2} H_2O$ verlangt :

	berechnet		gefunden
			1.
$\frac{1}{2}H_2O$		5,80	5,32
			2.
8 C	96	61,93	61,58
7 H	7	4,51	4,85
2 N	28	—	—
$1\frac{1}{2}$ O	24	—	—
	155.		

Hieraus sieht man, dafs das Azoxindol aus dem Azodioxindol durch Verlust von Sauerstoff entsteht und also der Formel nach als ein Azoproduct des Oxindols betrachtet werden kann. Ob dem wirklich so ist, lassen wir vorläufig dahingestellt, da es uns nicht gelungen ist aus dem Nitrosooxindol diesen Körper darzustellen. Das Azodioxindol steht übrigens in der Mitte zwischen dem Nitrosokörper und dem Azoxindol, da Natriumamalgam mit ersterem ebenfalls das Oxindol liefert. Es zerfällt demnach die Wirkung des Natriumamalgams wahrscheinlich in zwei Perioden. Zuerst ent-

fernt es den Sauerstoff der Nitrosogruppe, um Azodioxindol, und dann den Sauerstoff des einen HO, um Azoxindol zu liefern. Für diese Ansicht spricht noch der Umstand, dafs das Azoxindol einbasisch ist, wie aus der Analyse des Barytsalzes hervorgeht.

Azoxindolbaryt wird erhalten durch Vermischen einer heifsen wässerigen Lösung des Azoxindols mit Chlorbaryum und etwas Ammoniak. Ein weifser voluminöser Niederschlag, der zu einer hornartigen Masse eintrocknet.

1. 0,2145 Grm. Substanz gaben 0,3141 Kohlensäure, entsprechend 44,60 pC. C und 0,0467 Wasser, entsprechend 2,41 pC. H.
2. 0,2045 Grm. Substanz gaben 0,1031 schwefelsauren Baryt, entsprechend 31,82 pC. Ba.

Die Formel $C_{16}H_{10}\overset{''}{Ba}N_4O_2$ verlangt :

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
16 C	192	44,90	44,60	—
10 H	10	2,34	2,41	—
$\overset{''}{Ba}$	137	32,08	—	31,82
4 N	56	—	—	—
2 O	32	—	—	—
	427.			

Oxindol.

Das Dioxindol wird in alkalischer Lösung nicht weiter reducirt; in saurer dagegen wird es von Zinn und Salzsäure oder besser durch Natriumamalgam in Oxindol übergeführt. Wenn die Einwirkung nicht lange genug fortgesetzt wird, erhält man intermediäre Condensationsproducte, die dem Isatyd entsprechen und deren nähere Untersuchung wir einer späteren Mittheilung vorbehalten. Zur Darstellung des Oxindols braucht man nicht erst das Dioxindol in reinem Zustande darzustellen, sondern führt zunächst das Isatin auf die oben angegebene Weise durch Behandlung mit Natrium-

amalgam in Dioxindol über und verdünnt dann die Lauge, welche nur Natronhydrat und Dioxindol enthält, so weit, dafs auf 100 Theile Wasser 1 Theil Isatin kommt. Diese Verdünnung ist nöthig, weil sonst Condensation eintritt und sich eine beträchtliche Menge der Substanz verharzt. Die Flüssigkeit wird nun mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure schwach angesäuert in kochendes Wasser gestellt und allmälig Natriumamalgam eingetragen. Man mufs dabei Sorge tragen, dafs die Flüssigkeit immer sauer bleibt, weil sonst die weingelbe Farbe in Roth übergeht und sich Harz absetzt. Das Ende der Reaction tritt ungefähr nach sechs Stunden ein und läfst sich daran erkennen, dafs die Farbe auch beim Alkalischwerden hellgelb bleibt und ein ätherischer Auszug der Flüssigkeit beim Verdunsten sogleich krystallinische Nadeln liefert. Man neutralisirt jetzt genau mit Soda, dampft ein, bis sich an der Oberfläche Oeltropfen zeigen und läfst 24 Stunden stehen. Das Oxindol findet sich dann in langen, gelben, das Licht stark brechenden Nadeln auskrystallisirt, von denen man durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge noch mehr erhält. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bekommt man es ganz rein in langen farblosen Nadeln oder federartigen Gruppen. Die Krystalle schmelzen bei 120° C. zu einer Flüssigkeit, die bei 110° C. wieder erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen destillirt die Substanz in kleinen Mengen ohne Zersetzung als farbloses oder schwach röthlich gefärbtes Oel, das beim Erkalten sogleich krystallinisch erstarrt. In heifsem Wasser schmelzen die Krystalle sehr leicht und lösen sich reichlich darin auf. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit erst trübe und liefert dann Krystalle. Beim Eindampfen der concentrirten Lösung scheiden sich an der Oberfläche Oeltropfen, die aus geschmolzenem Oxindol bestehen, ab; bei längerer Berührung mit der Luft oxydirt sich dabei ein Theil und giebt wieder Dioxindol. In Alkohol und Aether löst es

sich und krystallisirt daraus in Nadeln. Mit Kali giebt es eine gut characterisirte krystallisirende Verbindung, mit Baryt-, Kupfer-, Kalksalzen und basisch-essigsaurem Bleioxyd Niederschläge; salpetersaures Silberoxyd wird nach langem Kochen unter Zusatz von Ammoniak durch Oxindollösung zum Silberspiegel reducirt. Alkoholisches Ammoniak giebt mit Oxindol nicht die für das Dioxindol characteristische violette Färbung.

Beim Verbrennen der im Vacuo über Schwefelsäure getrockneten Substanz mit Kupferoxyd, Sauerstoffgas und vorgelegtem Kupfer wurden folgende Zahlen erhalten:

1. 0,2956 Grm. Substanz gaben 0,7812 Kohlensäure, entsprechend 72,05 pC. C und 0,1488 Wasser, entsprechend 5,59 pC. H.
2. 0,3432 Grm. Substanz gaben 0,9085 Kohlensäure, entsprechend 72,05 pC. C und 0,1755 Wasser, entsprechend 5,68 pC. H.
3. 0,3187 Grm. Substanz gaben 0,8430 Kohlensäure, entsprechend 72,14 pC. C und 0,1605 Wasser, entsprechend 5,59 pC. H.
4. 0,6766 Grm. Substanz gaben 64,5 CC. Stickstoff bei 749,14 MM. Druck und 20° C., entsprechend 10,74 pC. N.
5. 0,7074 Grm. Substanz gaben 68 CC. Stickstoff bei 10° C. und 753,2 MM. Druck, entsprechend 11,40 pC. N.

Die Formel C_8H_7NO verlangt:

	berechnet		gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
8 C	96	72,18	72,05	72,05	72,14	—	—
7 H	7	5,26	5,59	5,68	5,59	—	—
N	14	10,53	—	—	—	10,74	11,40
O	16	12,03	—	—	—	—	—
	133	100,00.					

Oxindolsilber erhält man durch vorsichtiges Zusetzen von Ammoniak zu einer kalten gesättigten Lösung des Oxindols, gemischt mit salpetersaurem Silberoxyd. Das Silbersalz fällt als voluminöser flockiger weifser Niederschlag, der beim Stehen körnig wird. Feuchtes Oxindolsilber giebt beim

Erwärmen auf 70 bis 80° C. kein Bittermandelöl, wie Dioxindolsilber.

1. 0,2872 Grm. Substanz gaben beim Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure 0,1680 Chlorsilber, entsprechend 44,01 pC. Ag.
2. 0,3392 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,1497 Silber, entsprechend 44,86 pC. Ag.

Die Formel C_8H_6AgNO verlangt :

	berechnet	gefunden	
		1.	2.
Ag	45,00	44,01	44,86.

Salzsaures Oxindol. — Entsteht, indem man in gleichen Theilen Salzsäure und Wasser Oxindol löst. Beim Erkalten krystallisirt die Substanz in zu Gruppen vereinigten Spiefsen, welche aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und in Wasser leicht löslich sind.

0,5476 Grm. Substanz gaben 0,5339 Chlorsilber, entsprechend 24,79 pC. HCl.

Die Formel C_8H_7NO, HCl erfordert :

	berechnet	gefunden
HCl	23,77	24,79.

Die Verbindung ist schwer von den letzten Spuren anhängender freier Salzsäure zu befreien.

Bromoxindol.

Auf Zusatz von Bromwasser zu einer kalten gesättigten Lösung des Oxindols scheidet sich das Substitutionsproduct in weifsen federförmigen Krystallen aus, die beim Trocknen einen Stich ins Graue bekommen. Sie sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, schmelzen bei 176° C. zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt, ohne bei weiterem Erhitzen zu sublimiren. In Kalilauge gelöst werden sie durch Salzsäure aus derselben unverändert gefällt.

0,4918 Grm. Substanz mit Kalk verbrannt gaben 0,0076 Silber und 0,4210 Bromsilber, entsprechend 37,56 pC. Br.

Die Formel C_8H_6BrNO verlangt :

	berechnet	gefunden
Br	37,73	37,56.

Tribromoxindol.

Die Substanz entsteht beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung des Oxindols und Entfernen des überschüssigen Broms durch Erwärmen. Sie krystallisirt in federförmigen Krystallen von schmutzig blafs violetter Farbe, die unlöslich in Wasser sind. Aus Kalilauge werden sie durch Salzsäure unverändert gefällt. Bei 155° C. beginnen sie sich zu bräunen und zersetzen sich bei 270° C. ohne zu schmelzen und zu krystallisiren. Sie enthalten zwei Krystallwasser, welche bei 130° C. fortgehen.

1. 2,0345 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0,1750 Wasser, entsprechend 8,60 pC.
2. 0,4916 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd, Sauerstoff und vorgelegtem Kupfer verbrannt 0,4226 Kohlensäure, entsprechend 23,42 pC. C und 0,1132 Wasser, entsprechend 2,55 pC. H.
3. 0,6272 Grm. Substanz mit Kalk verbrannt gaben 0,0008 Silber und 0,8662 Bromsilber, entsprechend 58,85 pC. Br.

Die Formel $C_8H_4Br_3NO + 2\,H_2O$ verlangt :

	berechnet	gefunden 1.
$2\,H_2O$	8,86	8,60.

	berechnet		gefunden 2.	gefunden 3.
8 C	96	23,64	23,42	—
8 H	8	1,97	2,55	—
3 Br	240	59,11	—	58,85
N	14	—	—	—
3 O	48	—	—	—
	406.			

Die bei 130° C. getrocknete Substanz ergab :

4. 0,3600 Grm. Substanz gaben 0,3413 Kohlensäure, entsprechend 25,86 pC. C, und 0,0589 Wasser, entsprechend 1,82 pC. H.

5. 0,2850 Grm. Substanz gaben mit Kalk geglüht 0,0122 Silber und 0,3342 Bromsilber, entsprechend 64,69 pC. Br.

Die Formel $C_8H_4Br_3NO$ verlangt :

	berechnet		gefunden	
			4.	5.
8 C	96	25,94	25,86	—
4 H	4	1,08	1,82	—
3 Br	240	64,86	—	64,69
N	14	—	—	—
O	16	—	—	—
	370.			

Nitrosooxindol.

Dieser Körper wird erhalten durch Einleiten von salpetriger Säure in eine 1 procentige wässerige Lösung von Oxindol, bis eine Probe beim Reiben mit einem Glasstabe nach einiger Zeit Krystalle absetzt. Gewöhnlich genügt es, den Strom von salpetriger Säure eine Stunde einzuleiten. Die Füssigkeit erstarrt dann sogleich oder auch erst nach 24 Stunden zu einem Brei von sehr feinen, langen, goldgelben Nadeln, die sich beim Trocknen verfilzen. Die Substanz ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter löslich, wird von Kalilauge mit dunkelrothbrauner Farbe gelöst und durch Salzsäure aus derselben unverändert wieder gefällt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter lebhafter Reaction und setzt im oberen Theile des Probirröhrchens ölige Tropfen ab, die nach Nitrobenzol riechen.

Beim Verbrennen der Substanz mit Kupferoxyd, Sauerstoff und metallischem Kupfer wurden erhalten :

1. 0,3512 Grm. Substanz gaben 0,76[illegible] Kohlensäure, entsprechend 59,28 pC. C, und 0,1246 Wasser, entsprechend 3,94 pC. H.
2. 0,5827 Grm. Substanz gaben 91,5 CC. Stickstoff bei 752 MM. Druck und 28,5° C., entsprechend 16,99 pC. N.

Die Formel $C_8H_6(NO)NO$ verlangt :

		berechnet	gefunden 1.	gefunden 2.
8 C	96	59,26	59,28	—
6 H	6	3,70	3,94	—
2 N	28	17,29	—	16,99
2 O	32	19,75	—	—
		100,00.		

Nitrosooxindolsilber wird erhalten beim Zusatz von sehr verdünntem Ammoniak zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und der Nitrososubstanz, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Derselbe ist flockig, orangefarben und kann wegen seiner schleimigen Beschaffenheit nur schwer ausgewaschen werden; er trocknet zu einer festen Masse ein, die ein ziegelrothes Pulver giebt und sich am Lichte nicht schwärzt. Beim Erhitzen schwärzt sich das Salz und verpufft dann.

0,6486 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,2604 Silber, entsprechend 40,10 pC.

Die Formel $C_8H_5Ag(NO)NO$ verlangt:

	berechnet	gefunden
Ag	40,14	40,10.

Bromnitrosooxindol.

Beim Zusatz von Bromwasser zu einer kalten Lösung des Nitrosooxindols scheiden sich sofort hellgelbe glänzende prismatische Nadeln des Bromsubstitutionsproductes ab. Dasselbe ist schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich und krystallisirt, in kochendem Alkohol gelöst, beim Erkalten in Büscheln. Es zersetzt sich bei 240° C., ohne vorher zu schmelzen oder zu sublimiren, löst sich in Kalilauge und wird durch Säuren unverändert daraus gefällt.

0,3250 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit Kalk 0,0080 Silber und 0,2444 Bromsilber, entsprechend 33,04 pC. Br.

Die Formel $C_8H_5Br(NO)NO$ verlangt:

	berechnet	gefunden
Br	33,19	33,04.

Tribromnitrosooxindol.

Brom bewirkt in einer wässerigen Lösung zuerst eine Abscheidung von gelben Krystallen des eben beschriebenen einfachen Substitutionsproductes. Beim Eintragen von überschüssigem Brom und Verjagen desselben durch Erwärmen verändern sich die gelben Krystalle in röthlichgelbe Flittern der Tribromsubstanz. Dieselbe ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen leicht in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in Nadeln von schmutzig-violetter Farbe. Sie schmilzt bei 162° C. und beginnt bei 190° C. in langen rothen prismatischen Spiefsen zu sublimiren.

1. 0,4811 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd, Sauerstoff und metallischem Kupfer verbrannt 0,4198 Kohlensäure, entsprechend 23,79 pC. C, und 0,0865 Wasser, entsprechend 1,99 pC. H.
2. 0,4467 Grm. Substanz mit Kalk geglüht gaben 0,0036 Silber und 0,6167 Bromsilber, entsprechend 59,33 pC. Br.

Die Formel $C_8H_3Br_3(NO)NO$ verlangt :

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
8 C	96	24,07	23,79	—
3 H	3	0,75	1,99	—
3 Br	240	60,15	—	59,33
2 N	28	—	—	—
2 O	32	—	—	—
	399.			

Die Analyse giebt einen viel zu hohen Gehalt an Wasserstoff und es könnte die Substanz danach auch ein Additionsproduct von Brom zum gebromten Nitrosooxindol sein. Dagegen spricht indessen, dafs die in Kalilauge gelöste Substanz durch Säuren wieder unverändert ausgefällt wird. Auch beim Tribromoxindol wurde ein Ueberschufs von Was-

serstoff gefunden, der zu einem ähnlichen Zweifel Veranlassung geben kann.

Amidooxindol.

Nitrosooxindol mit starker Salzsäure übergossen wird durch Zinn beim Erwärmen sehr leicht reducirt, indem die Anfangs gelbe Flüssigkeit bald farblos wird. Man dampft die salzsaure Lösung ein, bis die meiste Salzsäure entfernt ist, löst in Wasser, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff, läfst diesen an der Luft verfliegen und dampft im Wasserstoffstrome bis zur Syrupconsistenz ein. Unter dem Exsiccator scheiden sich dann farblose Warzen des salzsauren Amidooxindols aus. Das Salz wird von Wasser zersetzt, unter Abscheidung einer rothen harzigen Substanz, die in Alkohol löslich ist. Bei 80° C. geht Salzsäure fort; bei 170° C. zersetzt sich das Amidooxindol vollständig, ohne vorher zu schmelzen.

1. 0,3704 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd 0,7070 Kohlensäure, entsprechend 52,05 pC. C, und 0,1735 Wasser, entsprechend 5,20 pC. H.
2. 0,2950 Grm. Substanz gaben 0,0024 Silber und 0,2292 Chlorsilber, entsprechend 19,48 pC. Cl.

Die Formel $C_8H_6(NH_2)NO, HCl$ verlangt :

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
8 C	96	52,03	52,05	—
9 H	9	4,87	5,20	—
2 N	28	—	—	—
O	16	—	—	—
Cl	35,5	19,24	—	19,48
	176,5.			

Etwas anhängende nicht zu entfernende Salzsäure läfst den Chlorgehalt zu hoch ausfallen.

Reducirt man das Nitrosooxindol durch Erwärmen mit Eisenvitriol und nicht zu vieler Kalilauge, so erhält man einen Farbstoff von metallisch-grüner Farbe, der eine Fuchsin ähnliche Lösung giebt. Dieser Farbstoff scheint in der Mitte

zu stehen zwischen dem Nitroso- und dem Amidooxindol, da bei weitergehender Einwirkung des Eisenoxyduls eine gelbe Substanz entsteht, die auch beim Versetzen des salzsauren Amidooxindols mit Salzsäure sich bildet. Natriumamalgam wirkt ähnlich. Die Natur dieses Farbstoffes und die weiteren Zersetzungsproducte der Amidosubstanz werden wir in einer späteren Mittheilung näher betrachten.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich in Folgendem zusammenfassen.

Die Isatinsäure kann betrachtet werden als ein Trioxysubstitutionsproduct, welches durch Reduction erst in das Dioxy-, dann in das Oxyproduct verwandelt wird. Die beiden letzteren verbinden sich mit 1 Salzsäure und geben mit Brom Substitutionsproducte, mit salpetriger Säure Nitrosokörper, die sich reduciren lassen. Dabei verhalten sich aber das Dioxindol und Oxindol ganz verschieden.

Die analysirten neuen Körper sind folgende :

Dioxindol	$NC_8H_5(HO)_2$
Salzsaures Dioxindol . . .	$NC_8H_5(HO)_2$, HCl
Chlordioxindol	$NC_8H_4Cl(HO)_2$
Bichlordioxindol	$NC_8H_3Cl_2(HO)_2$
Bromdioxindol	$NC_8H_4Br(HO)_2$
Bibromdioxindol	$NC_8H_3Br_2(HO)_2$
Nitrosodioxindol	$NC_8H_4(NO)(HO)_2$
Bromnitrosodioxindol . . .	$NC_8H_3Br(NO)(HO)_2$
Azodioxindol	$NC_8H_4N(HO)_2$
Azoxindol	$NC_8H_5N(HO)$?
Oxindol	$NC_8H_6(HO)$
Salzsaures Oxindol	$NC_8H_6(HO)$, HCl
Bromoxindol	$NC_8H_5Br(HO)$
Tribromoxindol	$NC_8H_3Br_3(HO)$
Nitrosooxindol	$NC_8H_5(NO)(HO)$
Bromnitrosooxindol . . .	$NC_8H_4Br(NO)(HO)$
Tribromnitrosooxindol . .	$NC_8H_2Br_3(NO)(HO)$
Salzsaures Amidooxindol . .	$NC_8H_5(NH_2)(HO)$, HCl.

II. Ueber die Abkömmlinge der Oelsäure;

von *Otto Overbeck.*

Seit der Untersuchung von Gottlieb *), welcher endgültig die Formel der Oelsäure feststellte, ist so gut wie Nichts für die Aufklärung der Natur derselben geschehen, obgleich sie wegen ihrer grofsen Verbreitung in der organischen Natur und als Hauptrepräsentant der ersten Reihe der wasserstoffärmeren Säuren grofses Interesse verdient.

Die leichte Zersetzbarkeit der Oelsäure und die Bildung schmieriger Producte scheinen die Chemiker von weiteren Untersuchungen abgeschreckt zu haben; indessen werden die im Folgenden beschriebenen Versuche, welche im Anschlufs an die letzte Arbeit über Oelsäure von Dr. Burg **) auf Veranlassung des Herrn Professor Baeyer von mir ausgeführt wurden, zeigen, dafs diese Furcht keine berechtigte war, indem die Derivate der Oelsäure sich sowohl durch Beständigkeit als durch schöne Eigenschaften auszeichnen.

Der erste Gedanke, welcher sich bei einer Untersuchung der Oelsäure darbietet, ist wohl der, durch Einführung von Brom oder Wasserstoff (ähnlich, wie es Kekulé bei der Citraconsäure gemacht hat) zur Stearinsäure zu gelangen. Die Versuche zeigen indessen, dafs sich zwar Brom zur Oelsäure addirt, dafs diefs Brom aber nicht durch Wasserstoff ersetzt werden kann. Es ist diefs dasselbe Verhalten, welches Jaffé ***) bei der Angelikasäure beobachtet hat, während Bulk †) im Stande gewesen ist, Crotonsäure in Buttersäure zu verwandeln.

---

*) Diese Annalen LVII, 40.

**) Inaugural-Dissertation. Sitzungsber. der Acad. d. Wissenschaften in Berlin, August 1864, S. 590.

***) Inaugural-Dissertation; diese Annalen CXXXV, 291.

†) Diese Annalen CXXXIX, 62.

Die Unmöglichkeit, die Oelsäure in Stearinsäure überzuführen, könnte an dem geringen Sauerstoffgehalt der ersteren liegen, da man weifs, dafs sauerstoffreiche Körper Wasserstoff leichter zu binden im Stande sind, als sauerstoffarme. So nimmt z. B. Benzoësäure leicht Wasserstoff auf, während das sauerstofffreie Benzol diefs nicht thut.

Es scheint indessen diefs nicht der Grund zu sein. Das Verhalten der Abkömmlinge der Oelsäure, besonders der Isodioxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_4$, macht es vielmehr wahrscheinlich, dafs die Stearinsäure und Oelsäure eine verschiedene Constitution haben und nicht in einem so einfachen Verhältnifs zu einander stehen, wie z. B. die Citraconsäure zur Brenzweinsäure, oder die Crotonsäure zur Buttersäure. Mögen sich auch dem Eintritt der zwei Atome Wasserstoff in die Oelsäure mancherlei Hindernisse in den Weg legen: wenn es einmal gelungen ist, zu einer Verbindung zu gelangen, wo wirklich 36 Atome Wasserstoff sich in dem Oelsäuremolecul befinden — und eine solche ist die Isodioxystearinsäure — so mufs sich aus dieser Verbindung auf irgend welche Weise Stearinsäure darstellen lassen, wenn überhaupt die Lagerung der Atome eine solche Ueberführung zuläfst. Die Isodioxystearinsäure kann aber durch Reduction nicht in Stearinsäure verwandelt werden.

Gleich nahe liegend und interessant wie die Einführung von Wasserstoff in die Oelsäure erscheint die Frage, ob es möglich ist, dieser Säure Wasserstoff zu entziehen. Die Bromverbindung der Oelsäure, das Oelsäuredibromid, ist auch zu diesen Versuchen der beste Ausgangspunkt. Man kann demselben durch geeignete Behandlung zwei Molecule Bromwasserstoff entziehen und gelangt auf diese Weise in die nächste wasserstoffärmere Säurereihe, zu Oelsäure — 2 Wasserstoff, zur Stearolsäure.

Dafs hier einfach zwei Atome Wasserstoff aus dem Oelsäuremolecul fortgenommen sind, wird dadurch bewiesen,

dafs die Stearolsäure vier freie Verwandtschaftseinheiten hat, wie ihre Verbindungen mit 4 Atomen Brom, so wie auch mit 2 Atomen Sauerstoff zeigen.

Man sollte also vermuthen, dafs eine Einführung von Wasserstoff in die Stearolsäure, eine Regeneration der Oelsäure leicht vor sich gehen müsse, aber auch die Stearolsäure widersetzt sich dieser Umwandlung, und es ist nicht möglich dieselbe in Oelsäure zurückzuführen.

Die bisherigen Versuche lassen es noch zweifelhaft, ob es möglich ist, der Stearolsäure weiter Wasserstoff zu entziehen; es scheint aber, dafs die Bromverbindung derselben, das Stearolsäuretetrabromid, wohl zu einer wasserstoffärmeren Verbindung führen könnte.

Die merkwürdigste Umwandlung erleidet die Stearolsäure bei der Oxydation. Während ein Theil derselben durch directe Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff in eine dreiatomig-einbasische Säure verwandelt wird, erleidet der gröfste Theil eine Spaltung in zwei Hälften und Oxydation dieser zu einer Verbindung $C_9H_{16}O_8$, welche durch energische Oxydationsmittel weiter zu Azelsäure, $C_9H_{16}O_4$, oxydirt wird. In sehr geringer Menge entsteht diese Säure auch schon direct bei der ersten Oxydation.

Nach dieser merkwürdigen Spaltung zu schliefsen mufs sich in der Mitte des Stearolsäuremoleculs eine Stelle befinden, wo der Verband der Atome nur noch ein lockerer ist. Es kann diese Lockerung des Atomverbandes zwei Ursachen haben; entweder befinden sich die vier freien Affinitäten in der Mitte des Moleculs, so dafs hier die Oxydation einen geeigneten Angriffspunkt findet und bei hinreichend energischer Wirkung nothwendig eine Spaltung herbeiführen mufs, oder es ist die Stellung der Carboxylgruppe die Ursache der leichten Theilung des Moleculs. Es könnte sich diese Gruppe z. B. in der Mitte des Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{31}$ seitwärts so

angelagert befinden, dafs bei der Spaltung einerseits COHO und C_8H_{15}, andererseits C_9H_{16} selbstständig auftreten und zu $C_9H_{16}O_3$ oxydirt werden.

Die Oelsäure giebt nach Arppe's Untersuchungen bekanntlich durch längere Oxydation mit Salpetersäure auch Azelsäure, und es ist anzunehmen, dafs dabei zunächst Wasserstoff fortgenommen wird und dafs dann erst eine Spaltung eintritt. Die anderen Säuren aus der Oxalsäurereihe, welche bei diesem Processe sich bilden, entstehen offenbar erst aus der Azelsäure.

Durch Substitution von HO an Stelle von H erhält man aus der Oelsäure eine Oxysäure, welche schon von Burg (a. a. O.) dargestellt wurde und die wegen ihrer Isomerie mit der Ricinölsäure interessant ist. Die Oxyölsäure nimmt leicht 1 Mol. Wasser auf und geht dadurch in die Isodioxystearinsäure über. Das Wassermolecul scheint indessen nur lose gebunden zu sein, weil jene Säure (analog der Chinasäure) durch Jodwasserstoff in Oelsäure zurückgeführt wird.

Die Oelsäure, welche zu den Untersuchungen gebraucht wurde, hatte ich aus Mandelöl auf die von Gottlieb angegebene Weise erhalten durch Ausziehen des Bleipflasters mit Aether, Zersetzen des ölsauren Blei's mit Salzsäure und Auspressen der auf circa − 7° abgekühlten rohen Oelsäure zuerst zwischen wollenen Tüchern, dann zwischen Fliefspapier.

I. *Einwirkung von Brom auf Oelsäure. Dibromid der Oelsäure*, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$.

Giefst man zu kalt gehaltener Oelsäure Brom in kleinen Portionen, so wird dasselbe unter starker Erwärmung aber ohne Gasentwickelung aufgenommen. Die Oelsäure färbt sich dabei dunkelgelb, später sogar braun; man kann aber doch mit ziemlicher Schärfe den Punkt bestimmen, wo kein Brom mehr aufgenommen wird, besonders wenn man durch

Schütteln der Flüssigkeit jedesmal für die vollständige Verzehrung des hinzugefügten Broms sorgt. Es gehört kein grofser Ueberschufs von Brom dazu, um der Flüssigkeit die characteristische rothbraune Farbe desselben zu geben. Vergleicht man die Mengen der angewandten Oelsäure und des verbrauchten Broms, so findet man, dafs auf 1 Aequivalent Oelsäure 2 Aequivalente Brom kommen :

Angewandte Menge Oelsäure	Verbrauchte Menge Brom	Berechnete Menge Brom (2 Aeq.)
74 Grm.	48 Grm.	42 Grm.
8 „	5 „	4,5 „

Schon aus dem Umstande, dafs bei der Einwirkung der beiden Körper keine Gasentwickelung stattfindet, läfst sich ohne Bedenken der Schlufs ziehen, dafs die zwei Atome Brom sich direct zur Oelsäure addirt haben, und dafs also die entstandene Bromverbindung die Zusammensetzung $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ haben mufs *).

Ich reinigte das Oelsäuredibromid auf folgende, schon von Burg in seiner Arbeit über Oelsäure angegebene Weise. Zu der braunen, Brom im Ueberschufs enthaltenden Flüssig-

---

*) Der für diese Säure gewählte Name „Dibromid der Oelsäure, Oelsäuredibromid" bedarf wohl einer Rechtfertigung.

Die Kekulé'sche Nomenclatur, nach welcher ich diese Säure „Oleodibromstearinsäure" nennen sollte, ist schwierig durchzuführen, wenigstens würde sie bei der rasch wachsenden Zahl von Isomerieen eine Menge sehr complicirter Namen hervorrufen. — Die Zahl der directen Verbindungen, d. h. Additionen von Chlor, Brom oder Jod zu organischen Verbindungen, ist jetzt schon eine zahlreiche und wird voraussichtlich bald eine so grofse werden, dafs es zweckmäfsig erscheinen mufs, einen einfachen Namen für solche Verbindungen zu wählen.

Die in der anorganischen Chemie für diese Verbindungen gebräuchliche Bezeichnung „Chlorid u. s. w." erscheint mir als die passendste, nur mufs bei Annahme dieser Nomenclatur die Bezeichnung des Acetylchlorids als Chlorid der Essigsäure vermieden werden.

keit setzte ich so viel wässerige Kalilauge, als erforderlich war, um das überschüssige Brom zu binden und das Oelsäuredibromid zu verseifen, und löste den entstandenen weifsen Seifekuchen in verdünntem Alkohol.

Ein Ueberschufs von freiem Alkali nimmt bei Zusatz von Alkohol Bromwasserstoff aus dem Dibromid der Oelsäure fort und bildet Monobromölsäure (siehe unten).

Um die Bildung dieser Säure sicher zu verhindern, setzt man eine Lösung von höchstens 1 Aequivalent Kalihydrat zu dem unreinen Oelsäuredibromid. Diefs genügt dann jedenfalls, um alles überschüssige Brom zu binden, keinenfalls kann aber eine Bromwasserstoffabspaltung stattfinden.

Ich glaube es mit einiger Wahrscheinlichkeit dieser Fehlerquelle zuschreiben zu können, dafs Burg eine Bromölsäure von der Zusammensetzung $C_{36}H_{65}Br_3O_4$ erhielt, welche vielleicht nur ein Gemenge von Monobromölsäure und Oelsäuredibromid ($C_{18}H_{33}BrO_2 + C_{18}H_{34}Br_2O_2$) war. Ich will allerdings auch die Möglichkeit, dafs Burg eine in ihrem Verhalten gegen Brom von der meinigen ganz verschiedene Oelsäure untersucht hat, nicht abstreiten. Jedenfalls spricht der Umstand dafür, dafs Burg's Oelsäure unter lebhafter Bromwasserstoffentwickelung Brom aufnahm. Leider war kein Material mehr vorhanden, um eine vergleichende Untersuchung anstellen zu können.

Die filtrirte alkoholische Lösung wurde nun mit einem Ueberschufs von Salzsäure versetzt. Die Bromverbindung scheidet sich als schweres Oel am Boden ab. Ich wusch dieselbe einige Male mit Wasser, filtrirte die Lösung, destillirte den Aether ab und trocknete resp. befreite sie von den letzten Spuren Aether im luftleeren Raum über Schwefelsäure. Ich erhielt so ein gelbes, syrupdickes Oel, schwerer als Wasser, darin unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Bei 100° verändert sich die Säure nur sehr wenig,

in höherer Temperatur färbt sich dieselbe braun, bei circa 200° tritt Zersetzung ein. Die Säure ist also viel beständiger wie die Oelsäure, und verändert, d. h. oxydirt sich an der Luft nicht, wie diese.

Der angenehme fruchtartige Geruch derselben ist, wie ich glaube, nicht der Säure selbst beizulegen, sondern stammt vielmehr von Spuren secundärer Zersetzungsproducte oder von geringeren Mengen des Aethers der Säure.

Die Analysen gaben folgende Zahlen.

I. Bestimmungen des Bromgehalts *):

1) 0,2392 Grm. Substanz gaben 0,2032 AgBr, äquivalent mit 0,0865 Br = 36,12 pC. Br.

2) 0,138 Grm. Substanz gaben 0,1178 AgBr, äquivalent mit 0,0501 Br = 36,30 pC. Br.

II. Bestimmungen des Kohlen- und Wasserstoffgehaltes **):

1) 0,3924 Grm. Substanz gaben 0,6953 CO_2, äquivalent mit 0,18968 C = 48,33 pC., und 0,2634 H_2O, äquivalent mit 0,02922 H = 7,44 pC.

2) 0,2892 Grm. Substanz gaben 0,5158 CO_2, äquivalent mit 0,1407 C = 48,65 pC., und 0,1970 H_2O, äquivalent mit 0,02188 H = 7,56 pC.

Die Formel $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden			
		I.		II.	
		1)	2)	1)	2)
C	48,86	—	—	48,33	48,65
H	7,69	—	—	7,44	7,56
O	7,25	—	—	—	—
Br	36,20	36,12	36,3	—	—

*) Die erste Brombestimmung wurde mit Kalk im Verbrennungsrohr ausgeführt, die zweite, so wie alle anderen in dieser Arbeit angeführten Brombestimmungen nach der hier sich als vortrefflich zeigenden Methode von Carius mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber in zugeschmolzenem Rohr bei einer Temperatur von 150° und fünf- bis achtstündiger Erhitzung.

**) Diese Analysen gaben wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz nicht gerade gut stimmende Zahlen, ich führe sie aber der Vollständigkeit wegen mit an.

Rohe ungeprefste Oelsäure verzehrt etwas mehr wie 2 Aequivalente Brom. Ich gebrauchte für 100 Grm. roher Oelsäure 65 Grm. Brom, während nach der Berechnung nur 57 Grm. erforderlich sind. Es ist aber das Oelsäuredibromid aus roher Oelsäure dargestellt zu allen Versuchen wohlgeeignet und kann man sich die mühsame und mit Verlust verknüpfte Arbeit des Auspressens ersparen.

Unter Umständen scheint die Einwirkung des Broms auf die Oelsäure auch weiter zu gehen, unter Bildung von Substitutionsproducten. Es wurde wenigstens einmal bei sonst gleicher Behandlung der Oelsäure mit Brom ein Product von butterweicher Consistenz erhalten. Aus der Lösung desselben in wenig Alkohol setzten sich nach längerer Zeit körnige Krystalle ab (unter dem Mikroscop strahlenförmig oder baumartig aussehend). Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 93°, der Erstarrungspunkt weit tiefer.

Die Analyse ergab folgenden Bromgehalt :

0,2352 Grm. gaben 0,251 AgBr, äquivalent mit 0,10681 Br = 45,41 pC. Br.

Die Formel $C_{18}H_{33}Br_3O_2$ erfordert 46,06 pC. Br *).

Ich habe viele Versuche gemacht, krystallisirte oder auch nur deutlich ausgesprochene Salze des Oelsäuredibromids zu erhalten, aber ohne Erfolg. Stets erhielt ich zähe, schmierige oder gummiartige Massen, zur Analyse ganz untauglich.

---

*) Ich habe mich nachträglich überzeugt, dafs nur die rohe, ungeprefste, also durch den oxydirenden Einflufs der Luft theilweise veränderte Oelsäure mit Brom Substitutionsproducte bildet, während ganz reine Oelsäure auch ein reines Oelsäuredibromid giebt. Die Beimengung der festen Verbindung $C_{18}H_{33}Br_3O_2$ scheint in der Quantität lediglich von der gröfseren oder geringeren Veränderung der Oelsäure abhängig zu sein.

Nach diesen Erfahrungen erscheint es mir nun auch als das Beste, nur *reine ausgeprefste* Oelsäure zur Darstellung des Oelsäuredibromids anzuwenden.

II. *Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Oelsäuredibromid bei gewöhnlicher Temperatur. Monobromölsäure*, $C_{18}H_{33}BrO_2$.

Vermischt man das Dibromid der Oelsäure mit einer alkoholischen Lösung von wenigstens zwei Aequivalenten Kalihydrat, so scheidet sich unter lebhafter Erwärmung Bromkalium aus. Nachdem man durch Schütteln der Flüssigkeit die vollständige Abscheidung des Bromkaliums bewirkt hat, giefst man die klare Lösung ab, bringt das Bromkalium auf ein gewogenes Filter, wascht es mit absolutem Alkohol aus und trocknet es bei ganz gelinder Wärme. Aus dem Gewicht des Bromkaliums ergiebt sich, dafs dasselbe einem Aequivalente des Oelsäuredibromids entspricht.

Beispiele : 1) Aus 25 Grm. Oelsäuredibromid erhielt ich 6,5 Grm. Bromkalium, während die dieser Menge Oelsäuredibromid äquivalente Menge Bromkalium 6,75 Grm. beträgt. 2) Aus 32 Grm. Oelsäuredibromid schieden sich 8,45 Grm. Bromkalium aus. Berechnete Menge 8,64 Grm.

Mit Sicherheit läfst sich aus diesen Thatsachen der Schlufs ziehen, dafs sich ein Molecul Bromwasserstoff von dem Dibromid der Oelsäure abgespalten hat, unter Zurücklassung einer Monobromölsäure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{33}BrO_2$.

Es scheidet sich diese Säure beim Zersetzen der vom Bromkalium abgegossenen klaren Lösung (welche man zweckmäfsig stark mit Wasser verdünnt) mit verdünnter Salzsäure als schweres Oel ab. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser gereinigt und im luftleeren Raume neben Schwefelsäure getrocknet ist sie ein hellgelbes, dünnflüssiges Oel, schwerer als Wasser, darin unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Auch diese Säure besitzt den angenehmen fruchtartigen Geruch, wie das Dibromid der Oelsäure.

Ich überzeugte mich aber bald davon, dafs ich es nicht mit vollkommen reiner Monobromölsäure zu thun hatte.

Aus dem klaren gelben Oel setzten sich nach ungefähr 14tägigem Aufbewahren im luftleeren Raume neben Schwefelsäure weifse Krystalle ab, welche gesammelt und sorgfältig abgeprefst wurden. Sie schmelzen bei 35 bis 36°, erstarren aber erst wieder bei weit niedrigerer Temperatur. Die Analyse zeigte mir, dafs auch diese Krystalle keine ganz reine Monobromölsäure sind.

0,158 Grm. Substanz gaben 0,0737 AgBr, äquivalent mit 0,0314 Br = 19,87 pC. Br.

Die Formel $C_{18}H_{33}BrO_2$ erfordert 22,16 pC. Br.

Während hier der Bromgehalt um 2,29 pC. zu niedrig gefunden wurde, gab die Analyse der flüssigen Monobromölsäure einen zu hohen Procentgehalt an Brom.

0,2355 Grm. des Oels gaben 0,1282 AgBr, äquivalent mit 0,05455 Br = 23,3 pC. Br.

Aus diesen Thatsachen lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Die Umwandlung des Dibromids der Oelsäure in Monobromölsäure bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge geht bei gewöhnlicher Temperatur nicht vollständig vor sich, es ist aber diese Temperatur auch schon genügend, um aus einem Theil des Oelsäuredibromids zwei Molecule Bromwasserstoff fortzunehmen, denselben in die weiter unten beschriebene Stearolsäure umzuwandeln. In der flüssigen Monobromölsäure befindet sich neben etwas Stearolsäure noch ein Theil unzersetzten Oelsäuredibromids, daher der zu hohe Bromgehalt dieser Säure; dagegen ist mit der festen Monobromölsäure auch die ganze Menge der gebildeten Stearolsäure auskrystallisirt, wefshalb die Analyse jener Säure einen zu niedrigen Bromgehalt aufwies. Die reine Monobromölsäure st wohl ein fester krystallisirter Körper, dessen Schmelzpunkt aber niedriger als 35° liegen mufs.

Beim Behandeln der Monobromölsäure mit Natriumamalgam erhält man eine bromfreie Säure, welche ihrem Aus-

sehen und ihren Eigenschaften nach wohl nichts Anderes als regenerirte Oelsäure ist.

III. *Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Monobromölsäure bei 100°. Stearolsäure* $C_{18}H_{32}O_2$.

Hat man Monobromölsäure mit einer alkoholischen Lösung von wenigstens 2 Aequivalenten Kalihydrat mehrere (6 bis 8) Stunden in einer verschlossenen Flasche im Wasserbade auf 100° erhitzt, so findet man Bromkalium ausgeschieden und aus der abgegossenen klaren Lösung (welche man zweckmäfsig mit Wasser verdünnt) scheidet sich beim Zersetzen mit verdünnter Salzsäure ein fester Körper aus. Es ist diefs eine Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$, der ich den Namen Stearolsäure gab. Sie ist entstanden aus der Monobromölsäure durch Abspaltung von Bromwasserstoff :

$$C_{18}H_{33}BrO_2 + KHO = KBr + H_2O + C_{18}H_{32}O_2.$$

Es ist selbstverständlich, dafs man bei der Darstellung der Stearolsäure auch gleich vom Dibromid der Oelsäure ausgehen kann.

Die ausgeschiedene rohe Stearolsäure ist hauptsächlich durch ein Oel verunreinigt, bestehend aus einem kleinen Theil unzersetzter Monobromölsäure, so wie aus anderen secundären Zersetzungsproducten.

Um sie davon zu befreien, löste ich sie nach wiederholtem Aufschmelzen und Waschen mit Wasser in Alkohol, filtrirte die Lösung und versetzte sie so lange mit Wasser, als keine bleibende Trübung entsteht. Aus dieser Lösung krystallisirt die Stearolsäure in starken, weifsen, seideglänzenden Nadeln, welche meistens zu grofsen Büscheln vereinigt sind. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie ganz rein in blendend weifsen, zolllangen Prismen.

Die Säure schmilzt bei 48°; sie ist sehr beständig; bei 260° färbt sie sich nur wenig braun und läfst sie sich gröfstentheils ohne Zersetzung destilliren.

In Wasser ist sie unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heifsem Alkohol so wie in Aether leicht löslich.

Die folgenden Analysen wurden mit Substanz gemacht, welche aus drei verschiedenen Portionen Oelsäuredibromid gewonnen wurde.

I. 0,2954 Grm. Substanz gaben 0,8339 CO_2, äquivalent mit 0,2274 C = 76,99 pC., und 0,3077 H_2O, äquivalent mit 0,0342 H = 11,57 pC. H.

II. 0,2906 Grm. Substanz gaben 0,3022 HO, äquivalent mit 0,03358 H = 11,55 pC. H.

III. 0,2187 Grm. Substanz gaben 0,6172 CO_2, äquivalent mit 0,16833 C = 76,97 pC. C, und 0,2280 H_2O, äquivalent mit 0,02533 H = 11,58 pC. H.

Die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ verlangt :

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
C	77,14	76,99	—	76,97
H	11,43	11,57	11,55	11,58
O	11,43	11,43	—	11,45.

Was die Ausbeute an Stearolsäure betrifft, so ist dieselbe, wenn man reine Oelsäure verarbeitet, eine reichliche. Bei Anwendung roher ungeprefster Oelsäure entsteht stets eine ansehnliche Menge des erwähnten dunkeln bromhaltigen Oels, welches die letzten Krystallisationen erschwert. Die Ausbeute erreicht dann circa 50 pC. Etwas kann man dieselbe dadurch steigern, dafs man bei der Zersetzung des Oelsäuredibromids statt des Wasserbades eine gesättigte Chlorcalciumlösung anwendet, wodurch die Temperatur um circa 20° gesteigert und die Zersetzung eine vollständigere wird.

Die ersten Versuche wurden in zugeschmolzenen Röhren bei einer Temperatur von 180° bis herab auf 130° gemacht, bis ich mich überzeugte, dafs die Zersetzung auch schon bei 100° eine ziemlich vollständige ist.

Die Salze der Stearolsäure sind gröfstentheils schön krystallisirt und haben die Eigenschaft, beim Zerreiben sehr electrisch zu werden.

Das Kali- und Natronsalz lassen sich, obwohl schwierig, krystallinisch erhalten; sie zeigen am Besten, dafs die Stearolsäure zu den Fettsäuren gehört, weil sie sich in heifsem Wasser zu einem klaren Seifenleim auflösen. Auch die Eigenschaft, leicht saure Kali- und Natronsalze zu bilden, welche eine andere Krystallform, wie die neutralen, zeigen, hat die Stearolsäure mit den Fettsäuren gemein.

Das *Ammoniumsalz* scheidet sich aus einer erwärmten Lösung der Säure in wässerigem Ammoniak beim Erkalten in Form perlmutterglänzender Blätter aus. Beim langsamen Verdunsten überschüssigen Ammoniaks in verdünnter Lösung erhält man grofse rhombische Tafeln.

In kaltem Wasser ist das Salz wenig, in heifsem Wasser so wie in Alkohol und Aether leicht löslich. Die kochende wässerige Lösung trübt sich bald und riecht nach Ammoniak. Beim Erkalten scheiden sich nadelförmige Krystalle aus. Offenbar bildet sich hier unter Verlust von Ammoniak ein saures Salz. Beim Zerreiben des neutralen Salzes geht schon Ammoniak fort, wefshalb ich keine Analyse machte.

Stearolsaures Baryum, $\left.\begin{matrix}(C_{18}H_{31}O)_2 \\ \overset{\prime\prime}{Ba}\end{matrix}\right\} O_2$. — Ich löste die Säure in Ammoniak, entfernte durch Erhitzen den gröfsten Theil des überschüssigen Ammoniaks und fällte mit Chlorbaryumlösung. Das ausgeschiedene Salz wurde nach dem Auswaschen in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung filtrirt. Beim Erkalten derselben schied sich das Salz kr-

stallinisch aus. In Aether ist es unlöslich. Es enthält kein Krystallwasser und ist wie die Stearolsäure selbst sehr beständig. Erst bei einer Temperatur von mehr als 200° fängt es, ohne zu schmelzen, an, sich zu zersetzen.

Die Analysen gaben folgende Zahlen :

I. Bestimmungen des Baryumgehalts :

1. 0,162 Grm. Substanz gaben 0,0543 schwefelsaures Baryum, äquivalent mit 0,03193 $\overset{''}{Ba}$ = 19,71 pC. Ba.

2. 0,1253 Grm. Substanz gaben 0,042 schwefelsaures Baryum, äquivalent mit 0,02469 Ba = 19,7 pC. Ba.

II. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen :

1. 0,321 Grm. Substanz gaben 0,7301 CO_2, äquivalent mit 0,19912 C = 62,03 pC. C.

2. 0,1272 Grm. gaben 0,291 CO_2, äquivalent mit 0,07936 C = 62,38 pC. C und 0,1048 H_2O, äquivalent mit 0,011644 H = 9,15 pC. H.

Die Formel $\left.\begin{matrix}(C_{18}H_{31}O)_2\\ Ba\end{matrix}\right\}O_2$ verlangt :

Berechnet		Gefunden			
		I.		II.	
		1.	2.	1.	2.
C	62,16	—	—	62,03	62,38
H	8,92	—	—	—	9,15
O	9,21	—	—	—	—
Ba	19,71	19,71	19,70	—	—

Stearolsaures Calcium, $\left.\begin{matrix}(C_{18}H_{31}O)_2\\ \overset{''}{Ca}\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O$. — Ich stellte das Kalksalz aus dem Ammoniumsalz dar durch Vermischen einer warmen alkoholischen Lösung desselben mit einer warmen Lösung von essigsaurem Calcium in verdünntem Alkohol. Beim Erkalten der Mischung scheidet sich bei genügender Verdünnung das Calciumsalz in hübschen Krystalldrusen aus, bestehend aus concentrisch gruppirten Nadeln. Es ist schon in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich, in Aether löst es sich nicht auf.

Das Salz enthält 1 Molecul Krystallwasser, welches es beim Erhitzen auf 150° vollständig verliert, indem es dabei zu einer glasartigen Masse schmilzt.

Die Analysen gaben folgende Zahlen :

I. Wassergehaltbestimmung : 0,1939 Grm. des im luftleeren Raume neben Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0056 H_2O = 2,89 pC. H_2O.

II. Calciumbestimmung : 0,1974 Grm. des *wasserfreien* Salzes gaben 0,045 schwefelsaures Calcium, äquivalent mit 0,013235 Ca = 6,7 pC. Ca, entsprechend 6,5 pC. Ca des wasserhaltigen Salzes.

III. Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes : 0,1999 Grm. des wasserhaltigen Salzes gaben 0,5141 CO_2, äquivalent mit 0,14021 C = 70,14 pC. C, und 0,1907 H_2O, äquivalent mit 0,021188 H = 10,59 pC. H.

Die Formel $\left.\begin{matrix}(C_{18}H_{31}O)_2\\ \overset{''}{Ca}\end{matrix}\right\}O_2 + HO$ **verlangt :**

	Berechnet	Gefunden	
	I.	II.	III.
C	70,13	—	70,14
H	10,40	—	10,59
O	12,98	—	—
Ca	6,49	6,5	—

Krystallwasser

Berechnet	Gefunden
2,92	2,89.

Stearolsaures Silber, $C_{18}H_{31}AgO_2$, **erhalten durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silber, stellt einen körnigen weifsen Niederschlag dar, welcher sich langsam am Lichte schwärzt, im Dunkeln aber bei 100° noch ganz weifs bleibt. In Aether ist das Salz nur spurweise löslich. In heifsem Alkohol löst es sich unter theilweiser Zersetzung.**

Die Silbergehaltbestimmung gab folgendes Resultat :

0,196 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0546 Ag = 27,86 pC. Ag.

Die obige Formel erfordert 27,91 pC. Ag.

Die Stearolsäure gehört in die Reihe der Verbindungen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ mit vier ungesättigten Verwandtschaftseinheiten. Bis jetzt sind aus dieser Reihe nur zwei Säuren bekannt: die aus dem Safte unreifer Vogelbeeren dargestellte Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$, und die durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Benzoësäure dargestellte Benzoleïnsäure *), $C_7H_{10}O_2$. Diese letztere Säure ist ohne Zweifel kein wirkliches Homologes der Stearolsäure, da beide Säuren nicht die geringste Gleichartigkeit in ihren Eigenschaften zeigen. — Die Eigenschaften der Sorbinsäure verglichen mit denen der Stearolsäure lassen schon eher auf eine wirkliche Homologie schliefsen. Das noch unbekannte Dibromid der Brenzterebinsäure würde in diesem Falle bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge Sorbinsäure geben müssen.

Die Bildung der Stearolsäure aus der Oelsäure durch Wasserstoffentziehung steht nicht mehr vereinzelt da. Es sind in dem Laboratorium des Herrn Prof. Baeyer analoge Versuche mit den beiden Homologen der Oelsäure, der Erucasäure und der Hypogäasäure, gemacht und daraus Homologe der Stearolsäure dargestellt. Dagegen gab die aus der Citrabibrombrenzweinsäure dargestellte Monobromcrotonsäure unter gleichen Umständen keine wasserstoffärmere Säure.

Auch die von mir gemachten Versuche, dem Bromid der Angelicasäure durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge 2 Molecule Bromwasserstoff zu entziehen, blieben bis jetzt ohne Resultat.

In neuester Zeit hat Körner **) wässerige Kalilauge auf das Dibromid der aus Cyanallyl dargestellten Crotonsäure einwirken lassen und dadurch, analog den Resultaten der

---

*) Herrmann, diese Annalen CXXXII, 75.

**) Daselbst CXXXVII, 233.

Jaffé'schen Untersuchung der Bromangelicasäure *), einen gebromten Kohlenwasserstoff C_3H_5Br erhalten. Hiernach scheint es, dafs die niedrigeren Glieder der Acrylsäurereihe einer Wasserstoffentziehung nicht oder doch nicht so leicht fähig sind, wie die höheren.

Vielleicht gelingt es aber doch noch, durch zweckmäfsige Aenderung der Methoden auch aus diesen Säuren wasserstoffärmere darzustellen.

Im Anschlufs an die erwähnten Versuche der Einwirkung wässeriger Kalilauge auf die Bromide der Crotonsäure und Angelicasäure will ich nicht unerwähnt lassen, dafs sich aus dem Dibromid der Oelsäure schon durch Einwirkung wässeriger Kalilauge (wenn auch schwieriger wie durch alkoholische) Stearolsäure darstellen läfst. Es treten in diesem Falle aber auch in überwiegender Menge andere Zersetzungsproducte auf. — Ich habe auch mit günstigem Erfolge versucht, aus dem Dichlorid der Oelsäure Stearolsäure darzustellen. Es ist diese Methode aber nicht gut, weil beim Einleiten von Chlor in Oelsäure nur ein kleiner Theil derselben in das Dichlorid verwandelt wird, während der andere Theil eine tiefergreifende Zersetzung erfährt, und weil die Zersetzung des Oelsäuredichlorids durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge nur sehr schwierig und unvollständig vor sich geht.

Gegen nascirenden Wasserstoff verhält sich die Stearolsäure eben so indifferent wie die Oelsäure. Bedenkt man, dafs die niederen Glieder der Acrylsäurereihe durch nascirenden Wasserstoff in die entsprechenden Säuren der Essigsäurereihe übergeführt werden, und berücksichtigt man noch, dafs die Bromide jener Säuren keine wasserstoffärmeren Säuren

---

*) Inaugural-Dissertation; diese Annalen CXXXV, 291.

geben, so ist vielleicht die Folgerung keine gewagte, dafs die Oelsäure so wie ihre Homologen mit höherem Kohlenstoffgehalt gar nicht in die Acrylsäurereihe gehören.

IV. *Einwirkung von Brom auf Stearolsäure.*

1) *Dibromid der Stearolsäure*, $C_{18}H_{32}Br_2O_2$. — Analog der Oelsäure verbindet sich die Stearolsäure unter Entwickelung von Wärme aber ohne jede Gasentwickelung mit zwei Atomen Brom zu Stearolsäuredibromid, $C_{18}H_{32}Br_2O_2$. Es läfst sich auch hier der Punkt erkennen, wo die weitere Bromaufnahme aufhört. Ich gebrauchte, um 7 Grm. Stearolsäure in das Dibromid derselben zu verwandeln, $4^3/_4$ Grm. Br, während 4 Grm. nach der Berechnung erforderlich gewesen wären. Theils durch Waschen mit Wasser und freiwilliges Verdunsten des überschüssigen Broms, theils durch Verseifen mit Kalilauge und Zersetzen mit Salzsäure gereinigt, erhielt ich das Stearolsäuredibromid als ein fast farbloses dickes Oel, schwerer wie Wasser, darin unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Die Bromgehaltsbestimmungen gaben folgende Zahlen :

1. 0,2718 Grm. Substanz gaben 0,2361 AgBr, äquivalent mit 0,10047 Br = 36,96 pC. Br.

2. 0,2442 Grm. Substanz gaben 0,2148 AgBr, äquivalent mit 0,0912 Br = 37,34 pC. Br.

Die Formel $C_{18}H_{32}Br_2O_2$ verlangt 36,36 pC. Br.

2) *Tetrabromid der Stearolsäure*, $C_{18}H_{32}Br_4O_2$. — Das Tetrabromid der Stearolsäure wurde erhalten durch Eintragen von 2 Aequivalenten Stearolsäure in 4 Aequivalente Brom *) und Einwirkung des Sonnenlichtes auf die Flüssigkeit, bis

---

*) Man thut gut, mehr wie 4 Aequivalente Brom zu nehmen, weil, wie es scheint, ein kleiner Theil desselben substituirend auf die Stearolsäure wirkt.

dieselbe sich in eine feste Masse verwandelt hat. Man kann auch hier das überschüssige Brom freiwillig verdunsten lassen, oder besser durch Verseifen mit Kali und Zersetzen mit Salzsäure die Bromverbindung reinigen. Aus einer Lösung in Alkohol krystallisirt dieselbe in weifsen, glänzenden, grofsen Blättern, welche getrocknet sich nicht zerreiben lassen, sondern dadurch weich und schmierig werden. Bei circa 70⁰ ist die Säure zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen, welche erst nach längerer Zeit wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Die Analyse gab folgendes Resultat :

0,2533 Grm. Substanz gaben 0,3174 AgBr, äquivalent mit 0,13506 Br = 53,32 pC. Br.

Die Formel $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ verlangt 53,33 pC. Br.

V. *Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Stearolsäuredibromid und Stearolsäuretetrabromid.*

Alkoholische Kalilauge wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Stearolsäuredibromid ein. Es entsteht eine klare Lösung *); selbst beim Erhitzen derselben bis zum Sieden scheidet sich kein Bromkalium aus.

Es verhält sich in dieser Beziehung die Stearolsäure wie die Elaïdinsäure, deren Dibromid, wie weiter unten beschrieben ist, ebenfalls nicht in Monobromelaïdinsäure übergeführt werden kann. Es beweist diefs, dafs das Brom in den Dibromiden dieser Säuren fester gebunden ist, wie in dem Oelsäuredibromid.

Durch circa 10stündiges Erhitzen einer Lösung von Stearolsäuredibromid in alkoholischem Kali auf 160⁰ und Zer-

*) Aus concentrirten Lösungen scheidet sich das Kalisalz des Stearolsäurebromids aus, welches äufserlich mit Bromkalium verwechselt werden könnte.

setzen der vom ausgeschiedenen Bromkalium abgegossenen Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure erhielt ich ein dunkelgelbes Oel, leichter wie Wasser, fast ganz bromfrei, aus welchem sich nach mehrtägigem Stehen weifse Krystallkörner absetzten. Ich sammelte einen Theil dieser Körner und reinigte sie durch Umkrystallisiren. Das Oel mit dem Reste der Krystalle verseifte ich mit Ammoniak und fällte mit Chlorbaryum. Das in Form einer harzigen Masse ausgefällte Barytsalz wurde mit Aether behandelt, worin sich der gröfste Theil auflöste. Aus dem unlöslichen Rückstand erhielt ich durch Zersetzen mit Salzsäure eine feste Säure, welche gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt (48°), so wie die Krystallform dieser, so wie der direct aus den Krystallkörnern erhaltenen Säure überzeugten mich, dafs dieselbe nichts anderes ist als Stearolsäure. Da dieselbe aber nur in geringer Menge entsteht, so bleibt noch immer die Möglichkeit, dafs der flüssige ölige Körper noch eine wasserstoffärmere Säure enthält.

Die Versuche über die Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf das Tetrabromid der Stearolsäure habe ich noch nicht zum Schlufs bringen können. Man erhält ebenfalls ein dunkeles Oel, aber eine Ausscheidung von regenerirter Stearolsäure aus demselben wurde nicht bemerkt. Auch in Bezug auf äufsere Eigenschaften unterscheidet sich dieses Oel von dem aus dem Stearolsäuredibromid gewonnenen, und ist nicht unwahrscheinlich, dafs es eine wasserstoffärmere Säure enthält. Jedenfalls mufs der Versuch mit gröfseren Quantitäten gemacht werden, weil ein bedeutender Theil des Tetrabromids tiefer greifende Zersetzungen erfährt.

Bevor ich zur Beschreibung der Metamorphosen der Stearolsäure nach der Richtung der Oxydation übergehe, schiebe ich hier drei kürzere Abschnitte ein. Die darin

abgehandelten Körper finden hier den geeignetsten Platz, weil sie in ihren Umwandlungen zur Stearolsäure führen.

VI. *Einwirkung von Brom auf Monobromölsäure. Dibromid der Monobromölsäure*, $C_{18}H_{33}Br_3O_2$.

Die Monobromölsäure verhält sich gegen Brom genau wie die Oelsäure selbst. Unter Erwärmung und ohne Gasentwickelung nimmt sie 2 Atome Brom auf. Die Reaction verläuft indeſs nicht so glatt wie bei der Oelsäure, und ist der Punkt der Sättigung nicht mit gleicher Schärfe zu beobachten, weil sich die Flüssigkeit schon früh sehr dunkel färbt. Gegen Ende der Operation zeigt sich auch eine geringe Gasentwickelung.

Aus den verbrauchten Brommengen

Monobromölsäure	Verbrauchte Menge Brom	Berechnete Menge Brom (2 Aeq.)
17 Grm.	8,2 Grm.	7,6 Grm.
20 „	9,4 „	8,9 „

und aus dem Umstande, daſs die Verbindung der beiden Körper ohne Gasentwickelung vor sich geht, läſst sich der sichere Schluſs ziehen, daſs das entstandene Product im Wesentlichen das Dibromid der Monobromölsäure ist, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{33}Br_3O_2$. Gereinigt stellt das Dibromid der Monobromölsäure ein helles dickflüssiges Oel dar, in Alkohol und Aether leicht löslich.

VII. *Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid der Monobromölsäure.*

Auf das Dibromid der Monobromölsäure wirkt alkoholische Kalilauge schon in der Kälte ein. Die nach kurzer Zeit ausgeschiedene Menge Bromkalium ist ungefähr 1 Molecul Bromwasserstoff äquivalent. Es lag also die Vermuthung nahe, daſs sich hier durch Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff

eine dem Stearolsäuredibromid gleich zusammengesetzte Verbindung gebildet habe.

Die Einwirkung des Kali's geht aber rasch weiter, es scheiden sich stets neue Mengen Bromkalium aus, und man kommt endlich, besonders wenn die Reaction durch Wärme unterstützt wird, zu einer Säure, deren Bromgehalt ungefähr dem einer Monobromstearolsäure $C_{18}H_{31}BrO_2$ (also Monobromölsäuredibromid — 2 Bromwasserstoff) entspricht. Ich fand 23,3 pC. Br, obige Formel verlangt 22,3 pC.

Durch achtstündiges Erhitzen dieser Säure mit alkoholischem Kali auf 170° erhielt ich ein fast bromfreies Oel, welches nach einiger Zeit theilweise fest wurde. Nach dem Abpressen des flüssigen Theils reinigte ich den festen durch Umkrystallisiren aus Alkohol und erhielt eine Säure von 48° Schmelzpunkt und auch in Krystallform und Eigenschaften mit der Stearolsäure vollständig übereinstimmend.

Der Umstand, dafs das Endproduct der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid der Monobromölsäure Stearolsäure ist, so wie auch die langsame Einwirkung der beiden Körper bei gewöhnlicher Temperatur bestimmen mich zu der Annahme, dafs zunächst die beiden von der Monobromölsäure aufgenommenen Atome Brom direct wieder abgespalten werden. Aus der regenerirten Monobromölsäure entsteht dann Stearolsäure.

Eine andere Erklärung des Vorgangs wäre die folgende:

Aus dem Dibromid der Monobromölsäure entsteht zunächst durch Abspaltung von 1 Bromwasserstoff Stearolsäuredibromid. Von diesem spalten sich 2 Atome Brom ab und lassen Stearolsäure zurück. Bei dieser Auffassung bleibt indessen die allmälige Abscheidung von 2 Aeq. Bromkalium unerklärt. Diese letztere Thatsache erklärt sich am Besten, wenn man die Bildung einer Monobromstearolsäure $C_{18}H_{31}BrO_2$ annimmt, aber es ist auch wieder nicht wohl zu erklären

wie durch alkoholische Kalilauge daraus Stearolsäure regenerirt werden kann.

Durch die Analyse läfst sich nicht entscheiden, welche Auffassung die richtige ist, weil eine vollständige Reinigung der flüssigen Bromverbindung nicht möglich ist.

VIII. *Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid der Elaïdinsäure (Stearolsäure).*

Die Elaïdinsäure, welche ich zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen gebrauchte, hatte ich durch circa 10 Minuten langes Einleiten von salpetriger Säure in rohe, durch Eis kalt gehaltene Oelsäure dargestellt. Die Ausbeute an Elaïdinsäure aus roher ungeprefster Oelsäure ist eine geringe. Man erhält dabei eine bedeutende Menge von dunkelgefärbtem Oel. Bei Anwendung reiner Oelsäure ist die Ausbeute eine viel bessere, und halte ich es für das Vortheilhaftere, nur reine Oelsäure zur Darstellung der Elaïdinsäure anzuwenden. Ich kann wohl bei dieser Gelegenheit erwähnen, dafs ich, im Gegensatz zu der in vielen Lehrbüchern aufgeführten Thatsache, auf keine Weise Oelsäure durch schweflige Säure in Elaïdinsäure überführen konnte, weder durch längeres Einleiten von schwefliger Säure in rohe oder reine Oelsäure, noch durch monatelanges Stehenlassen derselben mit einer Lösung von sauren schwefligsauren Alkalien. — In einigen Stearinlichterfabriken erzielt man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ganz unreine Oelsäure eine kleine Ausbeute von fester Säure, welche man für Elaïdinsäure hält, und deren Bildung man sich durch die Einwirkung der bei diesem Procefs in grofser Menge auftretenden schwefligen Säure erklärt. Offenbar wirkt aber hier die Schwefelsäure theilweise oxydirend und die festen Producte können nicht wohl Elaïdinsäure sein.

Das Dibromid der Elaïdinsäure *) stellte ich genau nach Burg's Angabe dar und erhielt auch einen mit der Beschreibung dieses Chemikers übereinstimmenden Körper.

Das Elaïdinsäuredibromid bildet mit alkoholischer Kalilauge eine klare Lösung. Es findet also hier zum Unterschiede von dem Oelsäuredibromid bei gewöhnlicher Temperatur keine Bromwasserstoffabspaltung statt. Ich erhitzte die klare Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° und erzielte hierdurch nur eine theilweise Abspaltung von Bromwasserstoff. Erst nachdem ich die abgeschiedene, noch bromhaltige Säure noch circa 5 Stunden mit alkoholischer Kalilauge auf 180° erhitzt hatte, erhielt ich durch Zersetzen der abgegossenen klaren Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure eine feste Säure, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt einen in Nadeln krystallisirten Körper darstellte. Derselbe schmilzt bei 47 bis 48° und überzeugte mich die Analyse, dafs er nichts anderes als Stearolsäure ist.

0,1627 Grm. der Säure gaben 0,4595 CO_2, äquivalent mit 0,11582 C = 77,03 pC. C, und 0,1698 H_2O, äquivalent mit 0,01866 H = 11,59 pC. H.

Nach der Formel $C_{18}H_{32}O_2$:

	berechnet	gefunden
C	77,14	77,03
H	11,43	11,59
O	11,43	11,38.

IX. *Einwirkung rother rauchender Salpetersäure auf Stearolsäure.*

Bringt man tropfenweise rothe rauchende Salpetersäure zu kalt gehaltener Stearolsäure, so entsteht unter starker Erhitzung und Entwickelung grofser Mengen Dämpfe von

*) Der Consequenz wegen darf ich den von Burg gewählten Namen „Bromelaïdinsäure" hier nicht gebrauchen.

Untersalpetersäure zunächst eine grünlich gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich, sobald die Reaction vollendet ist, eine körnige Masse absetzt. Es besteht das ganze Product aus drei Körpern, einer neuen Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_4$, welche ich Stearoxylsäure nannte, Azelsäure $C_9H_{16}O_4$ und einen öligen Körper $C_9H_{16}O_3$, seiner Zusammensetzung nach der Aldehyd der Azelsäure. Dieses Oel ist das Hauptproduct, Stearoxylsäure erhält man unter den angegebenen Umständen circa 15 bis 20 pC., Azelsäure bildet sich direct nur in geringer Menge.

1. **Stearoxylsäure**, $C_{18}H_{32}O_4$. — Zur Trennung der drei Körper wusch ich die halbfeste Masse so lange mit warmem Wasser, worin sich die Azelsäure auflöst, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirte. Der Rückstand wurde in warmem Alkohol gelöst und die Lösung filtrirt. Beim Erkalten schied sich der gröfste Theil der in der Lösung enthaltenen Stearoxylsäure in glänzenden, etwas gelbgefärbten Blättern aus, welche bei schwacher Vergröfserung wohl ausgebildete schiefe rhombische Tafeln erkennen lassen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren konnte ich der Säure nur theilweise die gelbe Färbung entziehen. Sie schmilzt bei 86°, ist in kaltem Alkohol wenig, in heifsem Alkohol und in Aether leicht löslich. Auf 200° erhitzt verändert sie sich nur sehr wenig. Die Analysen der Säure gaben folgende Zahlen :

1. 0,2708 Grm. gaben 0,6849 CO_2, äquivalent mit 0,18679 C = 68,98 pC. C, und 0,2520 H_2O, äquivalent mit 0,0280 H = 10,34 pC. H.

2. 0,2408 Grm. gaben 0,6098 CO_2, äquivalent mit 0,1662 C = 69,02 pC. C, und 0,2234 H_2O, äquivalent mit 0,024822 H = 10,31 pC. H.

Die Formel $C_{18}H_{32}O_4$ verlangt :

	berechnet	gefunden	
		1.	2.
C	69,23	68,98	69,02
H	10,25	10,34	10,31
O	20,52	20,68	20,67
	100,00	100,00	100,00.

Aus den Atomgewichtsbestimmungen der Salze der Stearoxylsäure geht hervor, dafs dieselbe einbasisch ist.

Stearoxylsaures Silber, $C_{18}H_{31}AgO_4$. — Ich vermischte eine heifse alkoholische Lösung der Säure mit einer Lösung von salpetersaurem Silber in verdünntem heifsem Alkohol. Bei genügender Verdünnung bleibt die Flüssigkeit Anfangs klar, aber schon nach geringer Abkühlung scheidet sich das Silbersalz als weifses krystallinisches Pulver ab (unter dem Mikroscop feine Nadeln). Es wurde ausgewaschen und im luftleeren Raume neben Schwefelsäure getrocknet. Im Dunkeln auf 120° erhitzt blieb das Salz ganz weifs und das Gewicht desselben constant. Das Salz wird durch Zerreiben so stark electrisch, dafs es beim Berühren mit irgend einem Körper auseinanderspritzt. In Aether ist es unlöslich.

Analysen :

1. 0,216 Grm. gaben 0,0556 Ag = 25,74 pC. Ag.
2. 0,2183 Grm. gaben 0,0563 Ag = 25,79 pC. Ag.

Die Formel $C_{18}H_{31}AgO_4$ verlangt 25,78 pC. Ag.

Stearoxylsaures Baryum, $\left.\begin{matrix}(C_{18}H_{29}O)_2 \\ H_4\overset{''}{Ba}\end{matrix}\right\} O_6$. — Um sicher zu sein, kein saures Salz zu bekommen, fällte ich die fast neutrale Lösung des Ammoniaksalzes der Stearoxylsäure mit Chlorbaryum. Das Barytsalz scheidet sich als zäher halbfester Niederschlag aus, welcher an den Glaswänden fest anhaftet. In Alkohol ist derselbe so gut wie unlöslich; er schmilzt in heifsem Alkohol und erstarrt wieder zu einer harzigen Masse. In Aether zertheilt sich diese Masse zu

einem pulverförmigen Körper, welcher sich dann leicht trocknen und zerreiben läfst. Es klebt aber dieses feine Pulver an den Fingern und Glaswänden wie fein zerriebenes Harz. Dem Umstande, dafs ich das Salz nicht durch Auflösen reinigen konnte, habe ich es wohl zuzuschreiben, dafs die Baryumgehaltsbestimmung so ungenau ausfiel. Wahrscheinlich war das Salz durch etwas kohlensaures Baryum, welches sich aus dem beim Fällen des nicht ganz neutralen Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum ausgeschiedenen Barythydrat gebildet hätte, verunreinigt.

Analyse : 0,2104 Grm. gaben 0,0714 schwefelsaures Baryum = 0,04198 Ba = 19,95 pC. Ba.

Die Formel $\left.\begin{matrix}(C_{18}H_{29}O)_2 \\ H_4Ba\end{matrix}\right\} O_6$ erfordert 18,05 pC. Ba.

Mit der Stearoxylsäure homolog sind folgende Säuren : die Fumarsäure und ihr Isomeres, die Maleïnsäure, die Citraconsäure und ihre Isomeren, die Itacon- und die Mesaconsäure, so wie endlich die Camphersäure. Alle diese Säuren müssen aber eine andere Constitution wie die Stearoxylsäure haben, weil sie zweibasisch sind, während die Stearoxylsäure eine einbasische Säure ist.

Es kann diese Säure also nur eine Dioxystearolsäure sein oder ein Dioxyd der Stearolsäure, d. h. eine Stearolsäure, in welcher die vier freien Affinitäten durch 2 O gesättigt sind.

Gegen die erstere Annahme spricht ihre directe Bildung durch Oxydation vermittelst Salpetersäure. Es können also nicht 2 HO an die Stelle von 2 H getreten sein. Für die zweite Annahme spricht der Umstand, dafs die Stearoxylsäure eine gesättigte Verbindung ist, wie ihr vollständig indifferentes Verhalten gegen Brom beweist. Sie steht also auf gleicher Stufe mit dem Tetrabromid der Stearolsäure :

$C_{18}H_{32}Br_4O_2$ $C_{18}H_{32}O_2O_2$.

In diesem sind die vier freien Affinitäten der Stearolsäure durch 4 Atome Brom, in der Stearoxylsäure durch 2 Atome Sauerstoff ausgefüllt.

2. **Azelsäure**, $C_9H_{16}O_4$ (und ihr Aldehyd, $C_9H_{16}O_3$). — Die nach der ersten Krystallisation der Stearoxylsäure abfiltrirte Mutterlauge spaltet sich nach einiger Zeit in zwei Schichten, ein am Boden liegendes dunkelgelbes Oel und eine darüber stehende helle alkoholische Flüssigkeit. Mit Hülfe eines Scheidetrichters kann man dieselben leicht trennen. Die Leichtflüchtigkeit des Oeles macht es möglich dasselbe mit Wasserdämpfen gröfstentheils überzudestilliren. Man erhält es dadurch fast farblos und sehr leichtflüssig. Es ist leichter wie Wasser, darin unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, von eigenthümlich ätherischem Geruch. Mit Ammoniak, Kali oder Natron verseift es sich nicht, sondern giebt mit denselben eine Emulsion, aus welcher sich das Oel in der Kälte sehr langsam, beim Erhitzen rascher wieder absetzt. Die alkoholische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag, besonders wenn man mit einem Tropfen Ammoniak neutralisirt. Beim Erhitzen wird dieser Niederschlag sehr rasch geschwärzt. Stickstoff enthält das Oel nicht. Eine qualitative Probe zeigte einen höchst unbedeutenden Stickstoffgehalt an, welcher aber nur von Verunreinigungen herrühren kann.

Von rauchender Salpetersäure wird das Oel nicht weiter verändert. Brom und Wasser wirken aber langsam auf dasselbe ein. Ich liefs in einem verschlossenen Glaskolben eine Mischung des Oeles mit Brom und Wasser mehrere Tage stehen. (Das Brom vermischt sich gleichförmig mit dem Oel, ohne sich damit zu verbinden.) Nach einigen Tagen war die rothbraune Farbe dieser Mischung fast ganz verschwunden. Ich setzte defshalb noch eine Quantität Brom zu und liefs

wieder einige Zeit stehen. Da mir die Farbe der Flüssigkeit anzeigte, dafs noch Brom im Ueberschufs vorhanden war, so verseifte ich jetzt mit Natron, erhitzte, bis eine klare Lösung entstanden war, und zersetzte mit verdünnter Salzsäure *). Es schied sich ein halbfester Körper ab, welcher sich in kochendem Wasser zum grofsen Theil auflöste. Beim Erkalten der filtrirten wässerigen Lösung schieden sich glänzende weifse Krystallblätter aus. Ihrem Aussehen nach konnte ich diese Krystalle für rein halten. Die Analyse derselben gab folgende Zahlen :

0,21425 Grm. der Säure gaben 0,4523 CO_2, äquivalent mit 0,123355 C = 57,58 pC. C, und 0,1663 H_2O, äquivalent mit 0,018478 H = 8,62 pC. H.

Die Formel der Azelsäure $C_9H_{16}O_4$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	57,45	57,58
H	8,51	8,62
O	44,04	43,80.

Ich stellte das Silbersalz der Säure durch Fällen einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber dar, und erhielt einen schweren, fein pulverigen, etwas gelb gefärbten Niederschlag. Ich trocknete denselben zunächst bei 100°, dann bei 120°, zwischen welchen Temperaturgrenzen das Gewicht constant blieb.

Ich erhielt bei der Verbrennung von 0,1953 Grm. des Salzes 0,1045 Ag = 53,51 pC. Ag.

Die Formel $C_9H_{14}Ag_2O_4$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
Ag	53,73	53,51.

Die Eigenschaften der Säure überzeugten mich, dafs dieselbe mit der Arppe'schen Azelsäure **) identisch ist.

*) Es wird hierbei stets etwas Brom frei, in der Folge der Zersetzung von gebildeter unterbromiger Säure.

**) Diese Annalen CXXIV, 126; siehe auch Grote diese Annalen CXXX, 207.

Sie schmilzt bei 105°, während die Azelsäure nach Arppe bei 106° schmilzt. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, in heifsem Wesser, so wie in Aether und Alkohol löst sie sich sehr leicht auf, am Leichtesten in letzterem. Aus der wässerigen Lösung scheidet sie sich in glänzenden Krystallblättern aus, welche unter dem Mikroscop eine wenig bestimmte, sogar verschiedene Krystallform erkennen lassen. Es sind theils Tafeln, worunter sowohl schiefe als quadratische, theils Nadeln (Prismen) an einer Seite zusammengewachsen (letzterer sind aber nur wenige). Die geschmolzene Säure erstarrt wieder zu einer blätterigen krystallinischen Masse. Sie schmeckt wenig säuerlich, ihre wässerige Lösung reagirt sauer und ihre Dämpfe reizen zum Husten.

Wie schon erwähnt wurde, ist die bei der Oxydation der Stearolsäure in geringer Menge entstehende, in Wasser lösliche Säure ebenfalls Azelsäure, wie ihre Krystallform, ihre Eigenschaften und ihr Schmelzpunkt beweisen. Etwas ist dieselbe verunreinigt. Der Schmelzpunkt der nach der ersten Krystallisation gewonnenen Säure war 103°.

Ich führe hier noch die Analyse des destillirten Oeles an. Dieselbe gab folgende Zahlen :

0,2515 Grm. gaben 0,5815 CO_2, äquivalent mit 0,1586 C = 63,06 pC. C, und 0,2286 H_2O, äquivalent mit 0,0254 H = 10,1 pC. H.

Die Formel $C_9H_{16}O_3$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	62,8	63,06
H	9,3	10,1
O	27,9	26,84.

Es beweisen diese Zahlen zwar noch Nichts; wenn man aber die Bildung der Azelsäure aus dem Oele mit in Betracht zieht, so scheint mir die Wahrscheinlichkeit sehr grofs, dafs dieser Körper wirklich die Zusammensetzung $C_9H_{16}O_3$ hat. Jedenfalls verdient derselbe eine genauere

Untersuchung und hoffe ich in kurzer Zeit ausführliche Mittheilung darüber geben zu können.

Dafs eine vollständige Spaltung der Stearolsäure stattfindet, wird wohl dadurch bewiesen, dafs neben Azelsäure keine andere Säure aus der Oxalsäurereihe entsteht. Die erste Krystallisation gab vollständig reine Azelsäure.

Es ist hiermit also ein bequemer Weg gefunden, die Azelsäure in gröfserer Menge rein darzustellen, und es ist nicht zu bezweifeln, dafs sich auch andere bekannte, so wie auch neue Glieder der Oxalsäurereihe auf diese Weise erhalten lassen.

Die aus der Erucasäure dargestellte wasserstoffärmere Säure erleidet genau dieselben Veränderungen, wie die Stearolsäure, und giebt ein neues Homologes der Oxalsäure, $C_{11}H_{20}O_4$.

Die Säuren der Acrylsäurereihe mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen könnten vielleicht am Besten Aufschlufs über die Art der Spaltung geben, weil, wenn dieselbe wirklich zu gleichen Hälften erfolgt, diese Säuren zwei auf einander folgende Glieder der Oxalsäurereihe geben müfsten.

X. *Einwirkung von Silberoxyd und Wasser bei 100° auf Oelsäuredibromid, resp. Monobromölsäure.*

Burg (a. a. O.) hat bereits die Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Oelsäuredibromid studirt und eine Oxyölsäure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_3$ beschrieben, als eine dicke Flüssigkeit von ranzigem Geruch, welche nach langem Stehen fest wird.

Im Allgemeinen den Burg'schen Angaben folgend stellte ich mir diese Säure auf folgende Weise dar. Ich rieb das Oelsäuredibromid mit dem gleichen Gewichte frisch gefällten feuchten Silberoxyds zu einer pflasterartigen Masse zusammen. Dabei bemerkte ich eine lebhafte Erwärmung des Ge-

menges. Die Masse wird nach kurzer Zeit so hart, dafs sie sich zu einem Pulver zerreiben läfst. Dieses kochte ich mit Wasser mehrere Stunden lang, zersetzte mit verdünnter Salzsäure (ebenfalls durch längeres Erhitzen), löste die ausgeschiedene ölige Säure in Aether, filtrirte die Lösung und erhielt nach dem Abdestilliren des Aethers ein goldgelbes dickflüssiges Oel, aus welchem sich nach längerem Stehen weifse Körner absetzten.

Die Analysen, welche ich mit verschiedenen Portionen dieser Säure machte, kamen zwar der Burg'schen Formel für Oxyölsäure ziemlich nahe, schwankten aber im Kohlenstoffgehalt um $1^1/_2$ pC., im Wasserstoffgehalt um $^1/_2$ pC. Dieser Umstand und die Abscheidung der krystallinischen Körner überzeugten mich, dafs ich es mit dem Gemenge zweier verschiedener Körper zu thun hatte. Die verschiedene Löslichkeit der Barytsalze der beiden Säuren machte es möglich, dieselben zu trennen. Aus dem in Aether unlöslichen Theil erhielt ich beim Zersetzen mit Salzsäure eine feste Säure, aus den Aetherauszügen eine rein flüssige Säure. Diese ist Oxyölsäure, jene eine Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{36}O_4$, also Oxyölsäure + Wasser. Sie ist ihrer Zusammensetzung nach eine Dioxystearinsäure, da sie aber aus weiter unten angeführten Gründen nicht wohl mit dem directen unbekannten Oxydationsproduct der Stearinsäure identisch sein kann, so mufste ich sie „Isodioxystearinsäure" nennen.

1. **Oxyölsäure**, $C_{18}H_{34}O_3$. — Dem Wenigen, was ich über diese Säure mittheilen kann, mufs ich vorausschicken, dafs es mir nicht gelungen ist, dieselbe in ganz reinem Zustande zu erhalten. Neben etwas Isodioxystearinsäure, deren Barytsalz in Aether nicht absolut unlöslich ist, enthält sie stets noch unzersetzte bromhaltige Säure. Diefs rührt viel-

leicht von Brombsubstitutionsproducten der Oelsäure her, welche das Brom durch die Einwirkung des Silberoxyds nicht verlieren. Besonders grofs war der Bromgehalt der aus dem früher erwähnten butterweichen Oelsäuredibromid dargestellten Oxyölsäure. Man geht defshalb bei Darstellung dieser Säure am Besten von *ganz reiner* Oelsäure aus. — Auch die wiederholten Versuche, durch partielle Fällung des Barytsalzes eine reine Oxyölsäure zu gewinnen, waren ohne Erfolg.

Die Bildung der Oxyölsäure aus dem Oelsäuredibromid erkläre ich mir in folgender Weise. Beim Zusammenreiben von feuchtem Silberoxyd mit Oelsäuredibromid wird, analog der Einwirkung alkoholischer Kalilauge, schon bei gewöhnlicher Temperatur 1 Molecul Bromwasserstoff abgespalten, unter Bildung von Monobromölsäure. Die früher erwähnte Selbsterwärmung, welche hierbei sich zeigt, deutet auch darauf hin, dafs hier schon eine Reaction vor sich geht, und es kann diefs nichts anderes sein, als die so leicht eintretende Bromwasserstoffabspaltung. Die gebildete Monobromölsäure wird nun durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser in Oxyölsäure verwandelt :

$$C_{18}H_{33}BrO_2 + AgHO = AgBr + C_{18}H_{33}(HO)O_2.$$

Wollte man annehmen, dafs sich die Oxyölsäure aus dem Oelsäuredibromid durch Eintritt von O an Stelle von 2 Br bilde, so müfste dieselbe eine gesättigte Verbindung sein. Die directe Aufnahme von Wasser, wie unten beschrieben ist, so wie ihr Verhalten gegen Brom, welches sich ebenfalls dazu addirt, beweisen aber das Gegentheil.

Für die directe Bildung der geringen Menge Isodioxystearinsäure bleiben zwei Erklärungen : entweder entsteht sie direct aus unzersetztem Oelsäuredibromid durch Substitution von 2 Br durch 2 (HO), oder es wirkt auf die Oxyölsäure schon das überschüssige Silberoxyd langsam ein, addirt sich dazu und bildet isodioxystearinsaures Silber :

$$C_{18}H_{34}O_3 + AgHO = C_{18}H_{35}AgO_4.$$

2. **Isodioxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_4$.** — Die Isodioxystearinsäure wird, wie schon erwähnt, bei der Darstellung der Oxyölsäure nur in sehr geringer Menge erhalten; sie läfst sich aber aus dieser Säure sehr leicht darstellen, weil es durch Kochen derselben mit wässeriger Kalilauge leicht gelingt, das Molecul Wasser in die Oxyölsäure einzuführen. Man kocht die Auflösung der Oxyölsäure in verdünnter Kalilauge am Besten in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr einige Zeit hindurch. Die durch Zersetzen mit Salzsäure flockig ausgeschiedene Isodioxystearinsäure wird mit Wasser gewaschen und in heifsem Alkohol gelöst. Beim Erkalten fällt der gröfste Theil der Säure in weifsen glänzenden Krystallblättern aus, welche durch Umkrystallisiren leicht vollständig zu reinigen sind. Bei schwacher Vergröfserung sieht man, dafs diese Krystalle gut ausgebildete rhombische Tafeln sind. Die Säure schmilzt erst bei 126° und erstarrt zu einer alabasterartigen, nicht krystallinischen Masse. Sie ist sehr beständig, erst bei circa 260° tritt langsame Verkohlung ein. Auch in Aether löst sie sich, wie in heifsem Alkohol, leicht auf.

Die Analysen gaben folgende Zahlen :

1. 0,203 Grm. gaben 0,5075 CO_2, äquivalent mit 0,13841 C = 68,13 pC. C, und 0,2084 H_2O, äquivalent mit 0,02315 H = 11,41 pC. H.
2. 0,2735 Grm. gaben 0,684 CO_2, äquivalent mit 0,18655 C = 68,21 pC. C, und 0,2819 H_2O, äquivalent mit 0,031322 H = 11,46 pC. H.

Die beiden folgenden Analysen wurden mit der direct aus der rohen Oxyölsäure gewonnenen Isodioxystearinsäure gemacht.

3. 0,1392 Grm. gaben 0,3503 CO_2, äquivalent mit 0,0955 C = 68,61 pC. C, und 0,143 H_2O, äquivalent mit 0,0159 H = 11,41 pC. H.
4. 0,145 Grm. gaben 0,1486 H_2O, äquivalent mit 0,0165 H = 11,38 pC. H.

Die Formel $C_{18}H_{36}O_4$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	68,35	68,13	68,21	68,61	—
H	11,39	11,41	11,46	11,41	11,38
O	20,26	20,46	20,33	19,98	—

Die Isodioxystearinsäure bildet mit den Metalloxyden meistens krystallisirende Salze, welche auch die Eigenschaft haben, beim Zerreiben electrisch zu werden. Das isodioxystearinsaure Ammonium scheidet sich aus der heifsen Lösung der Säure in wässerigem Ammoniak beim Erkalten in feinen Nadeln ab. Es ist wenig beständig und zur Untersuchung nicht geeignet.

Isodioxystearinsaures Calcium, $\left.\begin{matrix}(C_{18}H_{33}O)_2\\ H_4\overset{''}{C}a\end{matrix}\right\}O_6 + H_2O$, wurde erhalten durch Fällen einer heifsen alkoholischen Lösung der Säure mit einer Lösung von essigsaurem Calcium in wenig Alkohol. Es fällt das Salz beim Erkalten körnig-krystallinisch aus, aus verdünnten Lösungen in grofsen glänzenden Blättern (unter dem Mikroscop gesehen rhombische Tafeln, ganz ähnlich den Krystallen der Säure selbst). Das Krystallwasser geht bei 130° fort, ohne dafs das Salz dabei schmilzt.

1. Bestimmung des Krystallwassergehaltes :

 0,2275 Grm. des im luftleeren Raume neben Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 130 bis 170° constant 0,0058 Grm. Dieser Gewichtsverlust entspricht 2,55 pC. Wasser. Nach obiger Formel berechnet sich Krystallwasser = 2,62 pC.

2. Bestimmung des Calciumgehaltes :

 0,2217 Grm. des *wasserfreien* Kalksalzes gaben 0,046 schwefelsaures Calcium, äquivalent mit 0,01353 Ca = 6,1 pC. Ca.

Die Formel des wasserfreien Salzes $\left.\begin{matrix}(C_{18}H_{33}O)_2\\ H_4Ca\end{matrix}\right\}O_6$ verlangt 6,01 pC. Ca.

Isodioxystearinsaures Baryum, $\left.\begin{matrix}(C_{18}H_{33}O)_2\\ H_4\ddot{B}a\end{matrix}\right\}O_6$. — Die heifse Lösung des Ammoniumsalzes der Isodioxystearinsäure wurde mit der kochenden Lösung von essigsaurem Baryum in wenig verdünntem Alkohol versetzt. Es setzt sich rasch ein weifser körniger Niederschlag ab, welcher in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether nur spurweise löslich ist.

Der Baryumgehalt, zu 17,86 pC. berechnet, wurde durch die Analyse = 17,95 pC. gefunden.

0,2266 Grm. gaben 0,0692 schwefelsaures Baryum, äquivalent mit 0,04069 Ba = 17,95 pC. Ba.

Isodioxystearinsaures Silber, $C_{18}H_{35}AgO_4$, scheidet sich als flockiger Niederschlag ab, wenn die alkoholischen Lösungen von isodioxystearinsaurem Ammonium und salpetersaurem Silber vermischt werden. Getrocknet läfst es sich gut zu einem Pulver zerreiben, welches sich am Lichte nur langsam schwärzt. Es ist wie das Barytsalz in Alkohol unlöslich, in Aether löst es sich spurweise.

Die obige Formel verlangt 25,53 pC. Ag, gefunden wurden 25,33 pC. Ag :

0,2179 Grm. gaben 0,0552 Ag = 25,33 pC. Ag.

Die Isodioxystearinsäure gehört in die Reihe der Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_4$, also in die Reihe der Glycerinsäure und der Glyoxylsäure. Sie ist wie diese eine dreiatomig-einbasische Säure. Dafs sie eine gesättigte Verbindung ist, beweist, aufser ihrer Zusammensetzung, ihr vollständig indifferentes Verhalten gegen Brom in der Kälte. Ob sie ein wirkliches Homologes der Glycerinsäure ist, kann aus den bisherigen Untersuchungen nicht bestimmt werden. Ihr Verhalten gegen Jodwasserstoff beweist aber, dafs sie mit der Stearinsäure in keinerlei Beziehung steht. Es ist anzunehmen, dafs die unbekannte Dioxystearinsäure bei Einwirkung von Jodwasserstoff Stearinsäure regeneriren wird. Er-

hitzt man die Isodioxystearinsäure mit Jodwasserstoff (dem man zweckmäfsig ein Stückchen Phosphor beifügt) im zugeschmolzenen Rohr auf 120 bis 130°, so erhält man eine flüssige Säure. Nach ihrem Verhalten gegen Brom, welches sich direct dazu addirt, ist diefs wohl regenerirte Oelsäure. Es spaltet sich also zunächst das Molecul Wasser von der Isodioxystearinsäure ab und giebt Oxyölsäure, welche von dem Jodwasserstoff zu Oelsäure reducirt wird. Die Isodioxystearinsäure verhält sich also genau wie die Chinasäure, welche zuerst unter Wasserabspaltung Oxybenzoësäure, dann Benzoësäure giebt.

Ein Versuch, der Isodioxystearinsäure durch Dreifach-Chlorphosphor 1 Molecul Wasser zu entziehen, blieb ohne Erfolg. Es scheinen dabei ein oder mehrere HO durch Cl substituirt zu werden. Der entstandene flüssige Körper zersetzt sich mit Wasser langsam und giebt wieder Isodioxystearinsäure.

Ich kann es am Schlusse dieser Arbeit nicht unterlassen, dem Herrn Prof. Baeyer für seine Unterstützung und Anregung herzlichst zu danken.

Berlin, 12. Mai 1866.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

---

30) Ueber Einwirkung des Oxychlorürs der Schwefelsäure auf einige organische Verbindungen;

von Dr. *F. Baumstark.*

Unter den Verbindungen, welche bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf Schwefelsäure entstehen, ist eine von

der Zusammensetzung $SH\Theta_3Cl$, die als Oxychlorür der Schwefelsäure angesehen wird. Nur mit der Untersuchung dieser habe ich mich beschäftigt und die übrigen vorläufig unberücksichtigt gelassen, weil ihr Studium — wie ich bei einigen vorläufigen Versuchen erkannte — lange Zeit in Anspruch nehmen würde.

Zur Darstellung derselben wurde rauchende Schwefelsäure in eine tubulirte Retorte gebracht, deren Tubulus ich mittelst eines Caoutchoucschlauchs mit dem das Phosphorchlorid enthaltenden Kolben in Verbindung setzte. Beim allmäligen Einschütten des Phosphorchlorids durch Neigen des Kolbens trat unter starker Wärmeentwickelung Chlorwasserstoff in grofser Menge auf, die Schwefelsäure theilte sich bald in zwei Schichten, von welchen sich die obere nach und nach auf Kosten der unteren vermehrte. Betrug die obere etwa $^2/_3$ des Retorteninhalts, so wurde mit dem Eintragen aufgehört und destillirt. Chlorwasserstoff entwickelte sich dabei in grofser Menge, das Thermometer stieg rasch auf 140° und von hier bis 160° ging die gröfste Menge Flüssigkeit über. Der in der Retorte über 160° bleibende Rückstand war syrupartig und bestand aus Phosphorsäure und etwas schwefelsaurem Natrium (von einer Verunreinigung der Schwefelsäure herrührend). Das Destillat konnte durch fractionirte Destillation nicht auf constanten Siedepunkt gebracht werden. Fast die ganze Menge desselben ging zwischen 145 und 156° über, am Meisten bei 150 bis 152°, so dafs der Siedepunkt bei circa 151° zu liegen scheint. Phosphoroxychlorid ist nicht in dem Destillat enthalten; allerdings wurde Phosphor in demselben gefunden, aber um so mehr, je höher der Siedepunkt war, wefshalb ich geneigt bin, ihn in Form von Phosphorchlorid darin anzunehmen.

Zur Phosphorbestimmung zersetzte ich geringere Quan-

titäten der Destillate mit Wasser und fällte die Phosphorsäure mit Ammoniak und schwefelsaurem Magnesium :

Siedepunkt 145 bis 148°	lieferte	0,44 pC.	P.
„ 148 „ 150°	„	0,52 „	„
„ 150 „ 152°	„	0,72 „	„
„ 152 „ 154°	„	1,85 „	„
„ 154 „ 156°	„	4,01 „	„

Schwefelsäure und Chlor wurden in der auf gleiche Weise zersetzten Verbindung auf bekannte Weise bestimmt.

Siedepunkt 150 bis 152° lieferte	26,6 pC. S	und	29,8 pC. Cl.
„ 152 „ 154° „	26,3 „ „	„	30,0 „ „
Die Formel SHO_3Cl verlangt	27,5 „ „	„	30,5 „ „

Die Dampfdichte wurde in zwei Versuchen ermittelt zu 4,09 und 4,12, die Formel verlangt 4,03.

Die Eigenschaften des Oxychlorürs der Schwefelsäure sind : öliges, schwach gelbliches Liquidum, welches stechend riecht und auf der Haut stark ätzend wirkt, an der Luft weniger raucht, als Nordhäuser Vitriolöl und sich sehr langsam zersetzt, in Wasser untersinkt und damit allmälig Schwefelsäure und Salzsäure bildet, von wenig Wasser dagegen unter Zischen explosionsartig zerlegt wird.

Die bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf Schwefelsäure beobachteten Verbindungen sind Phosphorsäure, Oxychlorür der Schwefelsäure und Salzsäure, daher erfolgt die Zersetzung wahrscheinlich nach der Gleichung :

$$PCl_5 + 4\,SH_2O_4 = PH_3O_4 + 4\,SHO_3Cl + HCl.$$

Die Zerlegung organischer Substanzen mit dem Oxychlorür der Schwefelsäure geht immer mit grofser Energie vor sich, unter Bildung mehrerer, zum Theil nicht zur Untersuchung geeigneter Verbindungen. Ich unterlasse es daher, jetzt schon Gleichungen für die Metamorphosen aufzustellen, welches in vielen Fällen erst dann mit Sicherheit geschehen kann, wenn mehr Material zur Beurtheilung vorliegt.

Der Apparat zum Vermischen des Oxychlorürs mit der flüssigen organischen Substanz bestand aus einer jenes enthaltenden tubulirten Retorte, durch deren Tubulus ein in eine feine Spitze ausgezogenes Glasrohr befestigt war; ein Caoutchoucschlauch, der mit einem Quetschhahn verschlossen werden konnte, verband dieses Glasrohr mit einem weiteren, welches die organische Verbindung enthielt, so dafs durch Oeffnen des Quetschhahns tropfenweises Zufliefsen der letzteren bewirkt wurde. Der Hals der Retorte war luftdicht mit einer tubulirten Vorlage verbunden und diese stand noch mit mehreren mit Eis oder Wasser zu kühlenden Gefäfsen in Verbindung. Um die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten waren endlich alle Ausgänge des Apparats mit Chlorcalciumröhren versehen.

Oxychlorür der Schwefelsäure und Weingeist.

Beim tropfenweisen Einfliefsen des über Kalk und Natrium destillirten Alkohols trat so heftige Reaction ein, dafs die Retorte gekühlt wurde. Ströme von Chlorwasserstoffgas entwickelten sich und die Retorte mufste häufig geschüttelt werden, um das Uebereinanderlagern beider Flüssigkeiten zu verhindern, weil durch die heftige Gasentwickelung bei plötzlicher Vermischung beider der Apparat sicher zerschmettert worden wäre. — Bei Anwendung gleicher Molecule beider Verbindungen resultirte nach Entfernung der Salzsäure durch 12stündiges Erwärmen auf 80° im Kohlensäurestrome eine schwarze theerartige Masse, die sich mit Wasser stark erwärmte und ein die Schleimhäute angreifendes Gas entwickelte. Die wässerige Lösung lieferte nach der Neutralisation mit kohlensaurem Baryum aufser Chlorbaryum und schwefelsaurem Baryum keine zur Untersuchung geeignete Verbindung.

Bei Anwendung von zwei Mol. Alkohol gingen beim Erhitzen auf 80° im Kohlensäurestrom Alkohol und sehr geringe Mengen einer Verbindung über, die mit Wasser wieder jenen penetranten Geruch entwickelte und dann Reactionen auf Phosphorsäure und Salzsäure gab. Die Quantität war zu gering, um sie weiter untersuchen und als wesentliches Zersetzungsproduct ansehen zu können. Der Rückstand in der Retorte war eine bräunliche, dicke, schwach ätherisch riechende und sauer reagirende Flüssigkeit, in der sich nach dem Vermischen mit Wasser nur Schwefelsäure, aber weder Chlor oder Phosphorsäure nachweisen liefsen. Bei der Behandlung mit Wasser schied sich ein bernsteingelbes Oel ab, welches Schwefelsäure-Aethyläther war, während die wässerige Lösung Aethylschwefelsäure enthielt.

Aethylschwefelsäure. — Die wässerige Lösung wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, das Filtrat eingedampft und das in Tafeln herauskrystallisirende äthylschwefelsaure Baryum in das Natriumsalz übergeführt. Nach dem Trocknen im Vacuum (bei 100° trat geringe Zersetzung ein) lieferten :

1. 0,2083 Grm. = 0,1262 Kohlensäure und 0,0647 Wasser.
2. 0,3205 „ 0,1877 „ „ 0,1010 „
3. 0,2612 „ 0,0399 schwefelsaures Natrium.

Berechnet nach der Formel $C_2H_5NaSO_4$			Gefunden		
			1.	2.	3.
C	24	16,2	16,4	15,9	—
H	5	3,3	3,5	3,5	—
Na	23	15,5	—	—	15,3
S	32	21,6	—	—	—
O	64	43,4	—	—	—
	148	100,0			

Schwefelsäure-Aethyläther. — Er wurde in Aether gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Baryum geschüttelt und das

Filtrat verdunstet. Es hinterliefs ein bräunliches neutrales Oel von pfeffermünzähnlichem Geruch.

0,2767 Grm. lieferten 0,3142 Kohlensäure und 0,163 Wasser.

Berechnet nach der Formel	$C_4H_{10}SO_4$		Gefunden
C	48	31,1	31,0
H	10	6,5	6,5
S	32	20,7	—
O	64	41,7	—
	154	100,0.	

Die aus *Amylalkohol* und dem Oxychlorür entstehenden Producte waren harzig und so schwierig zu reinigen, dafs ich ihre Untersuchung aufgab.

Oxychlorür der Schwefelsäure und Aether.

Der chemisch reine Aether wurde von dem Oxychlorür eben so heftig angegriffen wie der Alkohol. Chlorwasserstoff trat auch hier in grofser Menge auf. Nachdem zwei Mol. Aether hinzugesetzt waren, wurde auf 40° im Kohlensäurestrom erwärmt, wobei Salzsäure, Aether und eine Flüssigkeit überging, die mit Wasser vermischt den erwähnten penetranten Geruch entwickelte und dann Reactionen auf Chlor und Phosphorsäure, aber nicht auf Schwefelsäure gab. Bis 100° erhitzt bräunte sich die Masse nur, ohne ein Destillat zu liefern. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst, mit kohlensaurem Baryum geschüttelt und das Filtrat im Vacuum verdunstet. Das zurückbleibende gelbliche Oel war *Schwefelsäure-Aethyläther*.

1. 0,2765 Grm. lieferten 0,3165 Kohlensäure und 0,1845 Wasser.
2. 0,3175 Grm. lieferten 0,3657 Kohlensäure und 0,2176 Wasser.
3. 0,3835 Grm. im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure zersetzt lieferten 0,8664 schwefelsaures Baryum.

Berechnet nach der Formel $C_4H_{10}SO_4$			Gefunden 1.	2.	3.
C	48	31,1	31,2	31,4	—
H	10	6,5	7,4	7,5	—
S	32	20,7	—	—	20,5
O	64	41,7	—	—	—
	154	100,0.			

Der Ueberschufs an Wasserstoff ist daraus zu erklären, dafs es schwierig ist, im Vacuum das Wasser vollständig zu entfernen; selbst nach vierzehntägigem Stehen fand noch Gewichtsverlust statt und gleichzeitig trat geringe Zersetzung unter Freiwerden von Schwefelsäure ein.

Oxychlorür der Schwefelsäure und Essigsäure.

Bei Zusatz der Essigsäure war die Reaction so heftig, dafs gekühlt werden mufste; es entwickelte sich nur Chlorwasserstoff. Als nach Verbrauch von $1^1/_2$ Mol. Essigsäure keine Wärmeentwickelung mehr bemerkbar war, wurde im Kohlensäurestrom anhaltend auf 100° erhitzt und darauf eine Probe in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryum neutralisirt; es konnte nur schwefelsaures und essigsaures Baryum nachgewiesen werden. Dasselbe Resultat wurde beim Erhitzen auf 120° erhalten, und in beiden Fällen bestand das Destillat aus Essigsäure und enthielt kein Acetylchlorür. Als aber die Temperatur einige Zeit auf 140° erhalten war, bräunte sich der Rückstand stark und die wässerige Lösung gab jetzt nach der Neutralisation mit kohlensaurem Baryum glycolschwefligsaures und disulfometholsaures Baryum.

Glycolschwefligsaures Baryum. — Schwer lösliches, in kleinen Schuppen krystallisirendes Salz.

0,2725 Grm. lieferten 0,0788 Kohlensäure und 0,0295 Wasser.

0,1565 Grm. lieferten 0,1235 schwefelsaures Baryum.

Berechnet nach der Formel $C_2H_2BaSO_5 + H_2O$			Gefunden
C	24	8,2	7,9
H	4	1,3	1,2
Ba	136	46,5	46,3
S	32	10,9	—
O	96	33,1	—
	292	100,0.	

Auch das *Bleisalz* wurde erhalten, von welchem lieferten :

0,6525 Grm. 0,1524 Kohlensäure und 0,0781 Wasser = 6,3 pC. C und 1,2 pC. H.

Die Formel $C_2H_2PbSO_5$ verlangt 6,0 pC. C und 1,0 pC. H.

Disulfometholsäure. — Die freie Säure war eine strahlig-krystallinische Masse.

Das *disulfometholsaure Baryum*, welches zugleich mit dem glycolschwefligsauren Baryum erhalten wurde, war leichter löslich, als letzteres, und krystallisirte in perlmutterglänzenden Blättchen.

1. 0,2873 Grm. lieferten 0,0365 Kohlensäure und 0,0525 Wasser.
2. 0,3575 „ „ 0,0458 „ „ 0,0675 „
3. 0,255 „ „ 0,1705 schwefelsaures Baryum.

Berechnet nach der Formel $CH_2BaS_2O_6 + 2H_2O$			Gefunden 1.	2.	3.
C	12	3,4	3,4	3,5	—
H	6	1,7	2,0	2,1	—
Ba	136	39,3	—	—	39,2
S	64	18,5	—	—	—
O	128	37,1	—	—	—
	346	100,0.			

Das Reinigen des rohen disulfometholsauren Baryums mit Thierkohle war sehr umständlich, vortheilhafter zeigte sich folgendes Verfahren. Die mit Schwefelsäure ausgefällte Lösung des Baryumsalzes wurde mit kohlensaurem Blei neutralisirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und wenn sich die Lösung beim Eindampfen noch gefärbt

zeigte, die Neutralisation mit kohlensaurem Blei und Fällung mit Schwefelwasserstoff wiederholt.

Im *Bleisalz* der Disulfometholsäure, welches beim Eindampfen der mit kohlensaurem Blei erwärmten Lösung der Säure herauskrystallisirte, wurde mehr Blei (65,2 pC. und 64,9 pC.) gefunden, als der Formel des neutralen Salzes entspricht; auch Strecker *) beobachtete die Bildung eines basischen Bleisalzes dieser Säure. — Neben dem disulfometholsauren Blei wurde noch eine geringe Menge des glycolschwefligsauren Blei's gewonnen, dessen Analyse oben mitgetheilt ist.

Oxychlorür der Schwefelsäure und Buttersäure.

Nach dem bei der Essigsäure beschriebenen Verfahren wurde gut krystallisirtes *disulfopropiolsaures Blei* gewonnen.

0,608 Grm. lieferten 0,1925 Kohlensäure und 0,080 Wasser.

0,359 „ „ 0,2668 schwefelsaures Blei.

Berechnet nach der Formel $C_8H_6PbS_2O_6$			Gefunden
C	36	8,8	8,6
H	6	1,4	1,4
Pb	207	50,6	50,8
S	64	15,6	—
O	96	23,6	—
	409	100,0.	

Oxychlorür der Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid.

Die Reaction schien beendigt, als auf zwei Mol. des Oxychlorürs ein Mol. Anhydrid angewandt war. Durch die braune zähe Masse wurde erst in der Kälte, darauf bei 60° Kohlensäure geleitet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit

*) Diese Annalen C, 199.

kohlensaurem Blei neutralisirt und das Bleisalz wie bei der Essigsäure beschrieben gereinigt.

Die *freie Säure*, $C_2H_6SO_7$, aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, bleibt beim Verdunsten der Lösung als dicker Syrup, der im Vacuum zu einer strahlig-krystallinischen, sehr harten Masse erstarrt. Sie zerfliefst fast augenblicklich, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt, und ist in absolutem Alkohol und Aether unlöslich.

Das *Natriumsalz* krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in Krusten, beim Vermischen derselben mit einem Ueberschufs von absolutem Alkohol in schönen weifsen, concentrisch vereinigten Nadeln.

Aus wässeriger Lösung krystallisirt lieferten :

1. 0,3855 Grm. 0,1029 Kohlensäure und 0,066 Wasser.
2. 0,4045 „ 0,1588 „ „ 0,065 „
3. 0,200 „ 0,1295 schwefelsaures Natrium.
4. 0,4004 „ 0,428 schwefelsaures Baryum.

Aus weingeistiger Lösung krystallisirt lieferten :

5. 0,217 Grm. 0,142 schwefelsaures Natrium.
6. 0,3335 „ 0,3462 schwefelsaures Baryum.

Berechnet nach der Formel $C_2H_4Na_2SO_7$			Gefunden					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	24	11,0	10,8	10.7	—	—	—	—
H	4	1,8	1,8	1,8	—	—	—	—
Na	46	21,1	—	—	20,9	—	21,2	—
S	32	14,6	—	—	—	14,7	—	14,3
O	112	51,5	—	—	—	—	—	—
	218	100,0.						

Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich, krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in Krusten und wird durch Weingeist als körniges Pulver gefällt.

0,1558 Grm. lieferten 0,1085 schwefelsaures Kalium = 31,7 pC. K.
Die Formel $C_2H_4K_2SO_7$ verlangt 31,2 pC. K.

Das *Baryumsalz* krystallisirt in warzenförmig verwachsenen sechsseitigen Säulen und Tafeln, die noch feucht durchscheinend, getrocknet blendend weifs sind, sich in Weingeist und Aether nicht, in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem Wasser zwar langsam, aber doch ziemlich reichlich lösen.

1. 0,2586 Grm. lieferten 0,0712 Kohlensäure und 0,0306 Wasser.
2. 0,2883 „ „ 0,0767 „ „ 0,036 „
3. 0,2559 „ „ 0,1959 schwefelsaures Baryum.
4. 0,5518 „ „ 0,4132 „ „

Berechnet nach der Formel $C_2H_4BaSO_7$			Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C	24	7,7	7,5	7,2	—	—
H	4	1,3	1,3	1,3	—	—
Ba	136	44,1	—	—	44,9	43,9
S	32	10,4	—	—	—	—
O	112	36,5	—	—	—	—
	308	100,0.				

Das *Silbersalz* konnte nicht krystallisirt erhalten werden beim Eindampfen der mit salpetersaurem Silber vermischten Lösung der Säure, vielmehr schied sich dann Silberoxyd ab. Auf Zusatz von Weingeist zur Lösung fielen nach 24 Stunden beim Berühren des Glases plötzlich grofse, sehr dünne Blätter heraus, die in der Flüssigkeit durchsichtig waren, beim Trocknen sehr zusammengingen und schönen Perlmutterglanz zeigten. In Alkohol und Aether waren sie unlöslich, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich.

0,5365 Grm. lieferten 0,397 Chlorsilber = 55,5 pC. Ag.

Die Formel $C_2H_4Ag_2SO_7$ verlangt 55,7 pC. Ag.

Das *Bleisalz* krystallisirt in weifsen Säulen. Der Bleigehalt wurde immer etwas zu hoch gefunden, was wohl von beigemengtem basischem Salz herrührt.

1. 0,5405 Grm. lieferten 0,1293 Kohlensäure und 0,0667 Wasser.
2. 0,3215 „ „ 0,073 „ „ 0,0139 „

3. 0,4332 Grm. lieferten 0,3574 schwefelsaures Blei.

4. 0,209 „ „ 0,174 „ „

Berechnet nach der Formel $C_2H_4PbSO_7$			Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C	24	6,3	6,4	6,2	—	—
H	4	1,1	1,2	1,2	—	—
Pb	207	54,6	—	—	56,4	56,8
S	32	8,4	—	—	—	—
O	112	29,6	—	—	—	—
	379	100,0.				

Die nähere Untersuchung dieser Säure behalte ich mir vor.

19. Mai 1866.

---

31) Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Toluols und über Toluylen *);

von Dr. *C. Märker.*

Wenngleich ein vollständiger Abschlufs der Untersuchung noch nicht erreicht ist, veröffentliche ich doch jetzt die zuletzt gewonnenen Resultate, da ich durch meinen Abgang von Greifswald verhindert bin, diese Arbeit weiter fortzusetzen.

Einwirkung des Broms auf Benzylsulfhydrat, Benzylsulfür und Benzylbisulfür.

Beim Vermischen von *Benzylsulfhydrat* mit einer ätherischen Bromlösung, so lange als noch die Farbe des letzteren verschwindet, erwärmt sich die Flüssigkeit unter lebhafter Bromwasserstoffentwickelung zum Sieden. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt schön krystallisirtes Benzylbisulfür

*) Nachtrag zu Nr. 26.

und die Umwandlung des Benzylsulfhydrats in diese Verbindung ist so vollständig, dafs sich dieses Verfahren als beste Methode zur Darstellung des Bisulfürs empfiehlt.

Metabenzylsulfhydrat auf dieselbe Weise mit Brom behandelt wird ebenfalls vollständig in Metabenzylbisulfür übergeführt.

Die Gleichung für diese Umsetzung ist :

$$2\,C_7H_8S + Br_2 = C_{14}H_{14}S_2 + 2\,HBr$$

Benzylsulfhydrat — Benzylbisulfür.

Benzylsulfür zersetzt sich mit Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur äufserst leicht. Stellt man unter eine Glasglocke zwei Schalen mit Brom und dem Sulfür, so zerfliefst letzteres zu einer rothbraunen Flüssigkeit, deren Dampf die Augen heftig angreift. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit konnte lange nicht ermittelt werden, da alle Versuche, durch fractionirte Destillation ein constant siedendes Product zu gewinnen, scheiterten und stets ein Brom und Schwefel enthaltender Rückstand blieb. Erst aus den Zersetzungsproducten konnte ermittelt werden, dafs sich bei Einwirkung des Broms auf Benzylsulfür ein Gemenge von Bromtoluol und Bromschwefel bildet.

Läfst man die Flüssigkeit mit Wasser oder besser mit einer verdünnten Sodalösung einige Zeit unter häufigem Umschütteln stehen, so entfärbt sie sich, der stechende Geruch verschwindet immer mehr und macht dem des Bromtoluols Platz und am Boden des Gefäfses scheiden sich reine Schwefelkrystalle ab. Das Bromtoluol enthielt nach mehrmals wiederholter Destillation stets noch etwas Schwefel und mehr Brom, als der Formel C_7H_7Br entspricht, aber die folgenden Versuche lassen keinen Zweifel darüber, dafs das Product im Wesentlichen daraus bestand.

Mit essigsaurem Silber im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 150° erhitzt, entstand Essigsäure-Benzyläther, der

nach fractionirter Destillation zwischen 205 bis 210° siedete, wasserhell war und einen aromatischen, zugleich an Essigsäure erinnernden Geruch besafs.

0,2075 Grm. lieferten 0,545 Kohlensäure und 0,134 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_9H_{10}O_2$		Gefunden
C	108	72,0	71,6
H	10	6,7	7,2
O	32	21,3	—
	150	100,0.	

Beim Erwärmen des unreinen Bromtoluols mit weingeistigem Kali resultirte eine bei 180 bis 190° siedende Flüssigkeit von dem characteristischen Geruch des Aethyl-Benzyläthers.

Benzylbisulfür wird von Brom weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° angegriffen. Beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 130° trat Entfärbung ein unter Bildung eines braunen Harzes, in dem einige Krystalle zu bemerken waren. Heifses Wasser entzog dem Harz Benzoësäure, der Rest löste sich in Aether mit Hinterlassung von Schwefelkrystallen. Abgesehen von dem in Aether löslichen Harz, das in zur Untersuchung geeigneter Form nicht zu erhalten war, geht die Zersetzung also nach folgender Gleichung vor sich :

$$\underbrace{C_{14}H_{14}S_2}_{\text{Benzylbisulfür}} + 4\,H_2O + 10\,Br = 2\,\underbrace{C_7H_6O_2}_{\text{Benzoësäure.}} + 10\,HBr + 2\,S$$

Aethyl-Benzylsulfür, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$. — Natrium löst sich in Benzylsulfhydrat unter lebhafter Wasserstoffentwickelung. Die Reaction mufs im Anfange durch Zusatz von Aether oder Benzol gemäfsigt, gegen Ende durch Erwärmung gefördert werden.

Beim Erwärmen der entstandenen Verbindung mit Jodäthyl, so dafs die condensirten Dämpfe wieder in das Kölb-

chen zurückfließen, bildet sich Jodnatrium, und auf Zusatz von Wasser wird obige Verbindung als Oel abgeschieden, welches nach dem Entwässern noch destillirt wird. — Bei 214 bis 216⁰ geht es als wasserhelle, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die einen höchst penetranten mercaptanähnlichen Geruch besitzt.

0,316 Grm. lieferten 0,8175 Kohlensäure und 0,2255 Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_9H_{12}S$			Gefunden
C	108	71,0	70,5
H	12	7,9	7,9
S	32	21,1	—
	152	100,0.	

Das *Benzylsulfür-Quecksilber*, C_7H_7HgS, zerfließt beim Erhitzen auf 130⁰ mit Jodäthyl zu einer citrongelben Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem absolutem Alkohol und setzen sich aus der concentrirten Lösung in Oeltropfen, aus der verdünnten in großen schönen Bättern ab. So weit ich sie bis jetzt untersuchen konnte enthalten sie C, H, S, J und Hg.

Toluylen. — Dieser von mir durch Destillation des Benzylsulfürs und Benzylbisulfürs gewonnene Kohlenwasserstoff ist identisch mit Laurent's Stilben, wie auch schon Fittig ausgesprochen hat.

Brom, tropfenweise zu einer ätherischen Toluylenlösung gefügt, wirkt lebhaft unter Entwickelung von Wärme und Bromwasserstoff ein. Mit dem Bromzusatz wurde aufgehört, als die Farbe desselben nicht mehr verschwand. War die Lösung nicht zu verdünnt, so setzten sich feine weiße, seideglänzende Nadeln ab, die schwer in Weingeist, leichter in Aether und Benzol löslich waren. Der Schmelzpunkt lag so hoch, daß er im Oelbade nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte.

0,2965 Grm. lieferten 0,328 Bromsilber.

0,2635 Grm. lieferten 0,481 Kohlensäure und 0,0815 Wasser.

	Berechnet nach der Formel C_7H_5Br		Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}Br_2$	
C	84	49,7	49,8	168	49,4
H	5	2,9	3,4	12	3,5
Br	80	47,3	47,1	160	47,1
	169	100,0		340	100,0.

Die Analyse und das Auftreten des Bromwasserstoffs bei der Darstellung dieser Verbindung sprechen dafür, dafs es ein Substitutionsproduct ist. Laurent will aus dem Stilben auf gleiche Weise das Additionsproduct $C_{14}H_{12}Br_2$ erhalten haben, das in seinen Eigenschaften übrigens mit dem meinigen übereinstimmt.

Durch Erhitzen des Toluylens mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr kann noch mehr Brom eingeführt werden. Ein solches Product, welches beim Erhitzen auf 150° entstanden war, glich nach dem Umkrystallisiren aus Benzol der vorigen Verbindung, lieferte aber 55 pC. Brom; die Formel $C_{14}H_9Br_3$ verlangt 57,6 pC. Brom.

Salpetersäure wirkt sehr energisch auf Toluylen ein und bildet harzige, schwierig krystallisirende Verbindungen. Beim Eintragen von Toluylen in stark abgekühlte, rauchende Salpetersäure entstand unter Entwickelung von rothen Dämpfen eine Lösung, aus der Wasser eine Nitroverbindung fällte. Sie löste sich nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung sehr leicht in Aether und Benzol, etwas schwieriger in Weingeist und setzte sich beim Verdunsten der Lösung in Oeltropfen ab. Aus einer mit Weingeist bis zur Trübung vermischten ätherischen Lösung krystallisirten beim freiwilligen Verdunsten gelbe Warzen, die in etwas erhöhter Temperatur knetbar wurden und bei 180° zu einer gelben Flüssigkeit schmolzen.

0,2485 Grm. lieferten 0,5475 Kohlensäure und 0,097 Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_7H_5(NO_2)$			Gefunden
C	84	62,2	60,1
H	5	3,7	4,3
NO_2	46	34,1	—
	135	100,0.	

Die Zusammensetzung deutet also auf einfach-nitrirtes Toluylen.

Wird das Toluylen mit concentrirter Salpetersäure gekocht, so entstehen höher nitrirte Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur weich sind und nicht krystallisiren.

Schwefelammonium wirkt auf das einfach-nitrirte Toluylen unter Abscheidung von Schwefel und Bildung eines stark gefärbten harzigen Körpers. Etwas günstiger gestaltete sich die Reduction bei Anwendung von Zinn und Salzsäure. Es wurden krystallinische Zinndoppelsalze einer Base erhalten, die grofse Neigung besafs, basische Salze in verschiedenen Verhältnissen zu bilden. Beim Isoliren der Base mit Ammoniak oder Schwefelwasserstoff entstanden stark gefärbte Lösungen, die zwar mit Thierkohle entfärbt werden, sich aber beim Filtriren sofort wieder färbten. Ein einziges Mal gelang es, sie in einen zur Analyse brauchbaren Zustand überzuführen. Es bildeten sich zarte weifse Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether.

0,1625 Grm. lieferten 0,479 Kohlensäure und 0,100 Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_7H_5(NH_2)$			Gefunden
C	84	80,0	80,4
H	7	6,7	6,8
N	14	13,3	—
	105	100,0.	

Zu weiteren Untersuchungen fehlte das Material.

19. Mai 1866.

Eine neue Reihe organischer Diamine;

von *Hugo Schiff.*

Zweite Abtheilung.

Im ersten Theile dieser Abhandlung (diese Annalen III. Supplementbd. S, 343) haben wir namentlich die Producte der Einwirkung verschiedener Aldehyde auf Anilin ausführlicher besprochen *) und zugleich angedeutet, dafs auch andere Monamine und Polyamine zur Bildung analoger Verbin-

---

*) Nachträglich ist hier noch des Pyroschleimsäurealdehyds, des Furfurols, zu erwähnen. Dafs dasselbe auf Anilin einwirkt, ist zuerst von Stenhouse (diese Annalen LXXIV, 282) beobachtet und diese Reaction in den letzten Jahren nochmals von Persoz (Rep. ch. appl. II, 220) studirt worden. Er erhielt eine rothe harzige Substanz, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Letztere Lösung ertheilt Wolle und Seide eine wenig beständige rothe Farbe. Die Substanz ist nicht analysirt worden, aber die Bildung des Furfuramids bei Einwirkung des Ammoniaks auf Furfurol läfst vermuthen, dafs auch die Reaction mit Anilin derjenigen der anderen Aldehyde analog sei. Hiermit steht aber eine Beobachtung von Wurtz (Ann. ch. phys. [3] XXX, 443) nicht im Einklang, wornach die Reaction des Furfurols mit Methylamin und Aethylamin derjenigen mit Ammoniak nicht analog wäre. Die Einwirkung des Furfurols auf organische Basen wäre hiernach einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

Bezüglich der Metallverbindungen der vom Anilin sich ableitenden Aethylidénbasen ist nachzutragen, dafs beide sich leicht mit den Cyanverbindungen des Eisens zu Doppelsalzen vereinigen. Man erhält dieselben durch Fällung der Salze beider Basen mittelst gelben oder rothen Blutlaugensalzes als kalifreie flockige Niederschläge. Die schmutziggelbe Verbindung, welche man erhält, wenn man eine Lösung des Chlorhydrats von Diäthylidéndifenamin mit Blutlaugensalz fällt, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren; im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet giebt sie bei 110° kein Wasser mehr ab. Gegen 130° entzündet sie sich von selbst und verglimmt wie Zunder, unter Zurück-

dungen Veranlassung gäben. In den folgenden Zeilen theilen wir einige hierauf bezügliche Resultate mit.

Derivate des Amylamins.

Die Aldehyde wirken auf das Amylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und es findet dabei Wärmeentwickelung und Wasserausscheidung statt, nach der Gleichung

$$2N\begin{cases} C^5H^{11} \\ H \\ H \end{cases} + 2C^nH^mO = N^2\begin{cases} C^nH^m \\ C^nH^m \\ 2C^5H^{11} \end{cases} + 2H^2O.$$

Bei der Einwirkung des *Oenanthols* erhält man eine ölige Flüssigkeit, welche man nach der früher angegebenen Methode reinigt und trocknet. Im reinen Zustande ist die Verbindung eine gelbe Flüssigkeit, von schwach ranzigem Geruch und bitterem Geschmack. Die Analyse erwies sie als:

Diönanthylidén-diamylamin, $N^2\begin{cases} C^7H^{14} \\ C^7H^{14} \\ 2C^5H^{11} \end{cases} = C^{24}H^{50}N^2$:

	berechnet		gefunden
24 C	288	78,7	78,83
50 H	50	13,7	13,90
2 N	28	7,6	—
	366	100,0.	

Die Verbindung ist destillirbar, aber es zersetzt sich dabei stets ein Theil. Basische Eigenschaften fehlen; Verbindungen mit den Chlormetallen konnten nicht erhalten werden.

Die Einwirkung des *Bittermandelöls* auf Amylamin verläuft ganz ähnlich. Es wurden etwa 20 pC. des angewandten Amylamins an ausgeschiedenem Wasser erhalten; würde

lassung von 8,2 pC. Eisenoxyd. Diese Menge Eisenoxyd entspricht der Formel:

$$C^{16}H^{18}N^2, H^2FeCy^3.$$

Die Verbindung zersetzt sich bei längerem Auswaschen, wird braun und giebt immer mehr Ferrocyanwasserstoff ab.

sämmtlicher typische Wasserstoff der Base als Wasser eliminirt, so müfsten sich 20,8 pC. ausscheiden. Die entstandene Verbindung ist also, analog der vorhergehenden, das Diamin :

Dibenzylén-diamylamin, $N^2\begin{cases}\Theta^7H^6\\ \Theta^7H^6\\ 2\ \Theta^5H^{11}\end{cases} = \Theta^{24}H^{34}N^2$.— Die Verbindung stellt ein dickes Oel dar; sie hat eine dunklere Farbe als die Oenanthylverbindung und bräunt sich bei höherer Temperatur. Ein Theil destillirt; das Destillat ist indessen mit Zersetzungsproducten gemengt. Basische Eigenschaften sehr wenig hervortretend; wurde die Verbindung einen Tag lang in verschlossenem Rohr auf 150⁰ erhitzt, so färbte sie sich dunkelbraun, ohne sich indessen in eine stärkere Base umzuwandeln.

Derivate des Toluidins.

Wie wohl zu erwarten war, wiederholen sich für diese Base so ziemlich die Verhältnisse, welche im ersten Theil für das Anilin dargelegt wurden. Wir begnügen uns daher hier mit einer kürzeren Uebersicht der hauptsächlichsten Resultate. Die Einwirkung der Aldehyde geht auch bei dieser Base schon bei mittlerer Temperatur vor sich, aber weit weniger energisch und somit auch unter weit geringerer Wärmeentwickelung. Im Wasserbade gehen sämmtliche Reactionen schon unter 100⁰ mit grofser Leichtigkeit von statten.

Die Einwirkung des *Acetaldehyds* liefert zunächst eine braune Harzmasse, welche man nach der Behandlung mit verdünnter Essigsäure in Alkohol löst. Bei langsamem Verdunsten erhält man eine erste gelbliche und eine zweite etwas dunklere warzige Krystallisation; die dritte Krystallisation ist stark gefärbt, der Rückstand liefert bei vollständigem Abdampfen ein rothes Harz. Die Krystallwarzen bestehen aus :

Diethylidén-ditolamin, $N^2\begin{cases}C^2H^4\\ C^2H^4\\ 2\ C^7H^7\end{cases} = C^{18}H^{22}N^2$. — Die Verbindung schmilzt gegen 60°. Die bei Siedehitze gesättigte weingeistige Lösung scheidet also zuerst Tropfen aus, welche bei fernerer Abkühlung krystallinisch erstarren. Mit den stärkeren Säuren bilden sich sogleich rothe Verbindungen, welche in Weingeist sehr löslich sind, daraus aber nicht in krystallinischer Form erhalten werden können. In Wasser sind die Salze unlöslich; gröfsere Wassermengen entziehen allmälig die Säure. Die Chlorverbindung verbindet sich mit den Chloriden von Gold, Platin und Quecksilber zu krystallinischen Niederschlägen. Das Chloroplatinat gleicht dem aus concentrirterer Lösung rasch gefällten Platinsalmiak; die Zusammensetzung ist

$$C^{18}H^{22}N^2HCl,\ PtCl^2.$$

Der oben erwähnte, nach der dritten Krystallisation bleibende rothe harzige Rückstand färbt sich mit oxydirenden Agentien violett und präcipitirt in salzsaurer weingeistiger Lösung die Metallchloride. Der Platingehalt des Chloroplatinats (gegen 22 pC.) scheint darauf hinzudeuten, dafs sich hier wie bei dem Anilin noch eine zweite Base bildet *).

---

*) In der ersten Abtheilung wurden die complexen Amide beschrieben, welche bei Einwirkung des Oenanthols und des Benzaldehyds auf Aethylanilin entstehen. Es wurde nun auch das Derivat des Acetaldehyds erhalten. Das

Aethyliden-diäthyl-difenamin, $N^2\begin{cases}C^2H^4\\ 2\ C^2H^5\\ 2\ C^6H^5\end{cases} = C^{18}H^{24}N^2$,

welches in der Zusammensetzung nur durch H^2 von obiger Toluylverbindung differirt, ist eine dicke, geruchlose, bittere Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Das Chloroplatinat hat die Zusammensetzung $C^{18}H^{24}N^2$, $HPtCl^3$. Mit den stärkeren Säuren bilden sich durch viel Wasser zersetzbare sehr lose Verbindungen.

Bei der Einwirkung des *Benzaldehyds* auf Toluidin bei 100° erhält man ein gelbes Oel, welches bei der Reinigung eine gelbliche krystallinische Verbindung liefert. Diese ist das

Dibenzylén-ditolamin, $N^2\begin{cases} \Theta^7H^6 \\ \Theta^7H^6 \\ 2\ \Theta^7H^7 \end{cases} = \Theta^{28}H^{26}N^2$. — Die Verbindung schmilzt schon unter 100°. — Sie verbindet sich nicht mit den Chlormetallen und besitzt keine basischen Eigenschaften. Man kann sie aber in eine wirkliche Base verwandeln, wenn man sie einen Tag lang in verschlossenem Rohr auf 160° erhitzt. Die Masse erstarrt dann zu gelben Nadeln, welche erst bei 120 bis 125° schmelzen und sich mit stärkeren Säuren, so wie auch mit den Metallchloriden verbinden. Das Chloroplatinat hat die Zusammensetzung $\Theta^{28}H^{26}N^2$, $HPtCl^3$. Es ist also hier das Aldehydradical Benzylén $\Theta^7H^6\beta$ in Glycolradical Toluylén $\Theta^7H^6\alpha$ übergeführt. Auffallend ist, dafs eine solche Umwandlung bei der entsprechenden Amylverbindung nicht erzielt werden konnte. Will man sich hier eine Hypothese erlauben, so wäre es vielleicht die, dafs die mit stärkeren basischen Eigenschaften begabten Alkoholradicale der Fettsäuregruppe zu den Aldehydresiduen eher in einem Gegensatze wie Base zu Säure stehen und somit diese Residuen fester binden, als die schwächer basischen aromatischen Alkoholradicale. Die letzteren würden das Aldehydresiduum einem Angriffe leichter preisgeben.

Das *Acroléin* liefert mit dem Toluidin das

Diallylidén-ditolamin, $N^2\begin{cases} \Theta^3H^4 \\ \Theta^3H^4 \\ 2\ \Theta^7H^7 \end{cases} = \Theta^{20}H^{22}N^2$, als terpentinähnliche, leicht schmelzbare Substanz von schwach basischen Eigenschaften. Die salzsaure alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid gelbes flockiges $\Theta^{20}H^{22}N^2$, $HPtCl^3$. — Das Toluidinderivat des *Oenanthaldehyds* bildet eine gelbe ölige Flüssigkeit, von schwachem Oenantholgeruch; basische Eigen-

schaften fehlen gänzlich. Das Product wurde nicht analysirt, aber Analogie und auch die Menge ausgeschiedenen Wassers bezeichnen die Verbindung als :

$$\textit{Diönanthylidén-ditolamin},\ N^2\begin{cases}C^7H^{14}\\ C^7H^{14}\\ 2\,C^7H^7\end{cases} = C^{28}H^{42}N^2.$$

Derivate des Toluyléndiamins.

Die bisher dargelegten Resultate beziehen sich nur auf monotype Amine. Zur Entscheidung der Frage, ob die Aldehyde in analoger Weise auch auf Diamine einwirken, diente das von Collin und Coblenz in St. Denis zuerst dargestellte und von A. W. Hofmann näher untersuchte Toluyléndiamin, $N^2(C^7H^{6\prime\prime}.H^2.H^2)$. Das zu meinen Versuchen dienende wohlkrystallisirte Präparat stammte von derselben Portion, welche auch zu Hofmann's Untersuchungen diente. Es zeigte sich, dafs auch hier der typische Wasserstoff der Base mit Leichtigkeit als Wasser eliminirt und durch die ditypen Aldehydresiduen ersetzt wird. Während indessen zwei Molecule Aldehyd sich mit zwei Moleculen eines primären Monamins umsetzen, findet bei den primären Diaminen directe Einwirkung auf ein einziges Molecul statt, und zwar nach der Gleichung :

$$N^2\begin{cases}C^xH^{y\prime\prime}\\ H^2\\ H^2\end{cases} + 2\,C^nH^mO = N^2\begin{cases}C^xH^{y\prime\prime}\\ C^nH^{m\prime\prime}\\ C^nH^{m\prime\prime}\end{cases} + 2\,H^2O.$$

Oenanthaldehyd wirkt auf Toluyléndiamin schon bei mittlerer Temperatur ein; die Reaction erfolgt sehr allmälig und nahezu ohne Wärmeentwickelung. Im Wasserbade bei 100° ist die Bildung der neuen Verbindung sehr rasch vollendet. Hat man einen kleinen Ueberschufs der Base angewandt und die Verbindung auf die gewöhnliche Weise gereinigt, so erhält man schliefslich eine sehr dicke Flüssigkeit, nämlich das

$$\textit{Diönanthylidén-toluyléndiamin},\ N^2\begin{cases}C^7H^6\\ C^7H^{14}\\ C^7H^{14}\end{cases} = C^{21}H^{34}N^2.$$

	berechnet		gefunden
21 Ɵ	252	80,25	80,12
34 H	34	10,83	10,96
2 N	28	8,92	—
	314	100,00.	

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich übrigens auch nur wenig in Weingeist. Die letztere gelbe Lösung zeigt einen Dichroïsmus ähnlich demjenigen der Uransalze. Basische Eigenschaften treten nur sehr wenig hervor. Mit Säuren übergossen wird die Verbindung dickflüssiger und dunkler und löst sich nun mit blutrother Farbe in Weingeist. Viel Wasser entzieht die Säure gänzlich.

Die Einwirkung des *Benzaldehyds* auf das Toluylén-diamin erlaubte uns einen neuen Beitrag zur Kenntnifs der isomeren Verbindungen zu liefern, in so fern als sie uns auf die Existenz von Amidreihen führte, deren Glieder einander isomer sind, welchen man aber zugleich auch dieselbe rationelle Formel beilegen mufs. Bezeichnen wir, wie diefs bereits oben geschehen, das Glycolradical Toluylén durch $^{\alpha}Ɵ^7H^6$, das Aldehydradical Benzylén durch $^{\beta}Ɵ^7H^6$, so kommen wir auf folgende Reihe absolut isomerer Diamine :

$N^2\begin{cases}\beta Ɵ^7H^6\\ \beta Ɵ^7H^6\\ \beta Ɵ^7H^6\end{cases}$	$N^2\begin{cases}\alpha Ɵ^7H^6\\ \beta Ɵ^7H^6\\ \beta Ɵ^7H^6\end{cases}$	$N^2\begin{cases}\alpha Ɵ^7H^6\\ \alpha Ɵ^7H^6\\ \beta Ɵ^7H^6\end{cases}$	$N^2\begin{cases}\alpha Ɵ^7H^6\\ \alpha Ɵ^7H^6\\ \alpha Ɵ^7H^6\end{cases}$
(Hydrobenzamid) Tribenzyléndiamin	I. Toluylén-diamin *)	II. Ditoluylén-diamin *)	(Amarin) Tritoluyléndiamin.

*) Benzylén.

Es ist uns gelungen, das intermediäre Glied I. durch Einwirkung des Benzaldehyds auf Toluyléndiamin darzustellen. Bei 100⁰ vereinigen sich beide sehr leicht unter Wasserabscheidung und man erhält die neue Verbindung

Toluylén-dibenzylén-diamin, $N^2\begin{cases}\alpha Ɵ^7H^6\\ \beta Ɵ^7H^6\\ \beta Ɵ^7H^6\end{cases} = Ɵ^{21}H^{18}N^2$, im gereinigten Zustande als eine gelbliche krystallinische Masse; bei allmäliger Abscheidung aus ätherhaltigem Alkohol erhält man kleine gänzende Blättchen.

	berechnet		gefunden
21 C	252	84,6	84,5
18 H	18	6,1	6,2
2 N	28	9,3	—
	298	100,0.	

Im Aeufseren gleicht die Verbindung dem Hydrobenzamid, sie unterscheidet sich aber davon durch den höheren Schmelzpunkt (122 bis 128°) und durch gröfsere Stabilität. Hydrobenzamid wird durch Säuren schon bei mittlerer Temperatur in Ammoniaksalz und Benzaldehyd zerlegt, während das Isomeron durch Säuren selbst in der Wärme nur sehr wenig angegriffen wird, dabei aber jedenfalls kein Ammoniaksalz entstehen läfst. Aehnlich ist die Differenz beim Kochen der weingeistigen Lösung beider Verbindungen. Beim Erwärmen mit weingeistigem Kali bildet die neue Verbindung ebenfalls kein Ammoniak, wohl aber das Hydrobenzamid. Im Allgemeinen läfst sich die Differenz bei der Zersetzung beider Verbindungen so auffassen, dafs bei allen energischeren Einwirkungen, bei welchen das Hydrobenzamid Benzaldehyd und Ammoniak liefert, die neue Verbindung Benzaldehyd neben Amidverbindungen der Toluylreihe entstehen läfst. Die Mengen, mit denen ich arbeitete, waren zu klein, als dafs ich mich mit diesen Zersetzungsproducten hätte specieller beschäftigen können. Der gröfste Theil meines Präparates diente nämlich zum Studium der Veränderung, welche die Verbindung bei höherer Temperatur erleidet.

Das Product der Einwirkung des Benzaldehyds auf das Toluyléndiamin besitzt keinerlei basische Eigenschaften, aber es erhält dieselben, wenn man es im verschlossenen Rohr einen Tag lang auf 140 bis 150° erhitzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der geschmolzenen Masse aus Weingeist erhält man kurze Nadeln, welche nach allen ihren Eigenschaften nichts anderes sind als *Amarin*. Die Salzsäure-

verbindung enthielt 10,57 pC. Chlor ($G^{21}H^{18}N^2$, HCl = 10,6 pC.) und das hieraus dargestellte gelbe Chlorplatinat 19,5 pC. Platin ($G^{21}H^{18}N^2$, $HPtCl^3$ = 19,6 pC. Pt). Es scheint, dafs diese synthetische Darstellung des Amarins einen Schlufs auf die schon öfters besprochene s. g. Constitution dieser Base erlaubt. Es ist vorauszusehen, dafs sich auch das intermediäre Glied II. bei höherer Temperatur in Amarin verwandeln werde, wie denn überhaupt hier ein Weg geboten wird, um (wenigstens aromatische) Diamine mit zwei oder drei verschiedenen ditypen Radicalen darzustellen.

Wir erlauben uns bei dieser Gelegenheit zugleich anzudeuten, in welcher Richtung wir die hier dargelegten Untersuchungen in der Toluylreihe selbst weiter auszudehnen gedenken, und welche weitere interessante Fälle von Isomerie, aufser den oben erwähnten, diese Reihe noch zu bieten scheint. Aus dem Vorhergehenden ersehen wir, dafs der Wasserstoff desselben Diamins theils durch Toluylén $\overset{''}{G^7H^{6\alpha}}$, theils durch Benzylén $\overset{''}{G^7H^{6\beta}}$ vertreten werden kann. Das Toluidin wäre hiernach im Stande, folgende drei absolut isomere Verbindungen zu liefern :

$$N^2\begin{cases}G^7H^{6\alpha}\\G^7H^{6\alpha}\\2\ G^7H^7\end{cases}\qquad N^2\begin{cases}G^7H^{6\beta}\\G^7H^{6\beta}\\2\ G^7H^7\end{cases}\qquad N^2\begin{cases}G^7H^{6\alpha}\\G^7H^{6\beta}\\2\ G^7H^7\end{cases}.$$

Nun ist uns aber aus einer Notiz von Cannizzaro (diese Annalen CXXXIV, 128) bekannt, dafs dem Benzylalkohol drei Basen entsprechen, wovon die primäre mit dem Toluidin absolut isomer aber nicht identisch ist. Bezeichnen wir das Radical Toluyl (des Toluidins) durch $G^7H^{7\alpha}$, dasjenige des Benzyls (des Benzylamins) durch $G^7H^{7\beta}$, so sind für das Benzylamin die folgenden drei unter sich und zugleich mit den drei oben erwähnten Basen absolut isomeren Verbindungen indicirt :

$N^2\begin{cases} Є^7H^6\alpha \\ Є^7H^6\alpha \\ 2\,Є^7H^7\beta \end{cases}$ $N^2\begin{cases} Є^7H^6\beta \\ Є^7H^6\beta \\ 2\,Є^7H^7\beta \end{cases}$ $N^2\begin{cases} Є^7H^6\alpha \\ Є^7H^6\beta. \\ 2\,Є^7H^7\beta \end{cases}$

Ich kann hier beifügen, dafs einer brieflichen Mittheilung zufolge Cannizzaro bereits nachgewiesen hat, dafs Toluidin und Benzylamin bei ähnlichen Reactionen isomere Producte liefern.

Es ist im Bisherigen gezeigt worden, dafs die Aldehyde stets auf *zwei* Molecule eines Monamins einwirken und diese durch die Substitution gleichsam zusammengelöthet werden. Versuche, welche ich mit Mischungen gleicher Aequivalente von Anilin und Toluidin anstellte, machen es sehr wahrscheinlich, dafs zwei Molecule verschiedener (derselben Reihe angehöriger?) Monamine angewandt werden könne. Bei gleichzeitiger Anwendung von Toluidin und Benzylamin wäre die Entstehung der drei folgenden unter sich und zugleich mit den sechs vorhergehenden absolut isomeren Verbindungen zu erwarten:

$N^2\begin{cases} Є^7H^6\alpha'' \\ Є^7H^6\alpha'' \\ Є^7H^7\alpha' \\ Є^7H^7\beta' \end{cases}$ $N^2\begin{cases} Є^7H^6\beta \\ Є^7H^6\beta \\ Є^7H^7\alpha \\ Є^7H^7\beta \end{cases}$ $N^2\begin{cases} Є^7H^6\alpha \\ Є^7H^6\beta \\ Є^7H^7\alpha. \\ Є^7H^7\beta \end{cases}$

Man sieht leicht ein, wie das so eben Dargelegte den Ausgangspunkt für andere ähnliche Reihen in sich schliefst. Vorerst hat Cannizzaro das Benzylamin immer nur in kleinen Mengen erhalten können; er ist aber, nach brieflicher Mittheilung, damit beschäftigt, eine Methode aufzufinden, welche die Darstellung in gröfseren Mengen gestattet. Sobald die Methode aufgefunden ist, werde ich nicht ermangeln zu prüfen, in wie weit die dargelegten Wahrscheinlichkeiten sich in die Wirklichkeit übertragen lassen.

Derivate des Rosanilins.

Zur Prüfung des Verhaltens der Aldehyde gegen tritype Basen wurde die Einwirkung einiger Aldehyde auf die Base

des Anilinroths untersucht. Der schon im ersten Theil dieser Abhandlung hervorgehobene Umstand, dafs die Aldehyde auch auf Salze organischer Basen substituirend einwirken, zeigte sich bei dem Rosanilin besonders auffallend. Die Versuche, zu welchen ich das Material zum Theil der Firma Read Holliday in Huddersfield verdanke, wurden mit dem Chlorid, dem Acetat und dem Arseniat der Base angestellt, und es zeigte sich, dafs hier die Einwirkung mit der gröfsten Leichtigkeit vor sich geht. Da das Rosanilinhydrat nur sehr schwierig im Zustande annähernder Reinheit zu erhalten ist, während dieses bei den Salzen viel eher gelingt, so bietet hier die Anwendung der letzteren einen besonderen Vortheil. Ich glaube mich zu erinnern, dafs A. W. Hofmann für die Einwirkung des Jodäthyls zu ähnlichen Resultaten gelangt ist.

Die drei von mir angewandten Aldehyde waren Acetaldehyd, Bittermandelöl und Oenanthol; die chemischen und physikalischen Eigenschaften liefsen namentlich das letztere zu einer eingehenderen Untersuchung geeignet erscheinen. Befeuchtet man ein krystallisirtes Rosanilinsalz mit Oenanthol, so verschwindet augenblicklich die prächtige Farbe des Salzes, die Krystalle laufen stahlartig an und zerbersten. Zerreibt man das reichlich mit Oenanthol befeuchtete Salz in einer Reibschale mittelst des Pistills, so löst sich zunächst ein kleiner Theil mit prachtvoll violetter Farbe, bei fortgesetztem Reiben wird das Oenanthol alsbald vollständig aufgesogen und man erhält eine bronzefarbige trockene Masse, welche sich fest an die Wände der Reibschale anlegt. Man löst die Masse mittelst des Spatels ab, zerreibt sie und behandelt auf's Neue mit Oenanthol. Es wird diefs mehrmals wiederholt; man bemerkt hierbei, dafs die zuerst mit dem zugesetzten Oenanthol sich bildende Lösung eine immer tiefer violette, zuletzt eine prächtig blaue Farbe besitzt. Die Masse verliert beim Trocknen immer mehr den Goldkäferglanz der

Rosanilinsalze und zeigt dagegen eine immer zunehmende Kupferbronzefarbe. Zuletzt erhält man eine prachtvoll kupferglänzende Masse, welche von etwas überschüssigem Oenanthol und von ausgeschiedenem Wasser schwach durchfeuchtet ist. In Wasser ist sie unlöslich, wenig löslich in Aether, dagegen leicht und mit tief violettblauer Farbe in Weingeist; aus letzterer Flüssigkeit wird die Substanz umkrystallisirt, nachdem sie durch einmaliges Waschen mit Aether vom gröfsten Theil des anhängenden Oenanthols befreit worden. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung erhält man eine undeutlich krystallinische dendritische kupferglänzende Masse, welche unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, sich sehr leicht pulverisiren läfst. Die Substanz darf nicht bei höherer Temperatur getrocknet werden, weil sie hierbei sehr leicht verändert wird. Aus diesem Grunde ist auch bei der Darstellung eine höhere Temperatur als 30 bis 40° zu vermeiden. Die Veränderung kann selbst bei mittlerer Temperatur erfolgen und es wird dieselbe durch die Gegenwart überschüssigen Oenanthols begünstigt; man mufs defshalb, sobald bei der Darstellung die Aufsaugung des Oenanthols bei fortgesetztem Reiben nur sehr allmälig erfolgt, die Reaction unter jedesmaligem Zusatz geringer weiterer Mengen beendigen. Bei dem Acetat und Arseniat erfolgt die Einwirkung leichter als bei dem Chlorid. Im Allgemeinen wird die Beendigung der Reaction sehr befördert, wenn man den letzten Oenantholportionen einige Tropfen concentrirter Salzsäure zusetzt und deren Lösung durch wenige Tropfen absoluten Alkohols bewirkt. In diesem Gemische ist die umzuwandelnde Masse leichter löslich, aber ich glaube, dafs es nicht nur dieser letztere Umstand allein ist, welcher die Reaction befördert; es scheint hier eine vorübergehende Bildung und Zersetzung einer Chlorverbindung (Oenanthylidénchlorür oder Oenanthylidénäthylchlorhydrin) stattzufinden,

ähnlich z. B. der Aetherbildung mittelst Chlorzink. Die Reaction könnte etwa in folgenden zwei Phasen verlaufen :

$$\text{I.} \quad C^7H^{14}O + 2\,HCl^2 = C^7H^{14}Cl^2 + H^2O$$

$$\text{II.} \quad \ldots H^2 \ldots + C^7H^{14}Cl^2 = \ldots C^7H^{14} \ldots + 2\,HCl,$$

und analog bei dem Chlorhydrin, wo sich Alkohol und Salzsäure zurückbilden und diese eine weitere Portion Oenanthol in Chlorhydrin umwandeln würden. Mit absolutem Alkohol und wenig Salzsäure versetztes Oenanthol bildet in der That eine angenehm ätherisch riechende chlorhaltige Verbindung, welche ich indessen bis jetzt nicht näher untersucht habe. Es ist zu bemerken, dafs wenn man einerseits in dieser Weise die Substitution im Rosanilin beschleunigt, andererseits viel leichter eine Zersetzung unter Bildung harziger Producte (zum Theil auch Anilingrün) erfolgt. Diese Zersetzungsproducte sind indessen wenig löslich und lassen sich daher bei der Reinigung leicht entfernen.

Es ist hier der Ort zu bemerken, dafs die Veränderungen, welche das Anilinroth durch die Aldehyde erleidet, bereits im Jahre 1861 von Lauth (Dingler's polyt. Journal CLXII, 55) beobachtet wurden. Seine Versuche bezüglich des Acetaldehyds sind im Jahre 1862 durch Willm (Schweiz. polyt. Zeitschr. 1862, S. 69) wiederholt worden und wir kommen weiter unten auf dieselben zurück. Lauth sowohl als Willm sind der Ansicht, dafs die Aldehyde auf das Anilinroth reducirend wirken, obwohl sie mit mehreren anderen Reductionsmitteln kein ähnliches Resultat erzielen konnten. Aus meinen Versuchen geht hervor, dafs die Aldehyde hier gerade so einwirken, wie auf andere organische Basen, welche noch ersetzbaren Wasserstoff enthalten. Die Umsetzung mit dem Oenanthaldehyd wird ausgedrückt durch die Gleichung :

$$2\,N^3\left\{\begin{matrix} C^{20}H^{16\,\text{vi}} \\ H^3 \end{matrix}\right. + 3\,C^7H^{14}O = N^6\left\{\begin{matrix} 2\,C^{20}H^{16\,\text{vi}} \\ 3\,C^7H^{14\,\prime\prime} \end{matrix}\right. + 3\,H^2O.$$

Das Rosanilinacetat, welches zur Umwandlung diente, war aus dem leichter löslichen Antheil des käuflichen krystallisirten Acetats durch zweimaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Essigsäure dargestellt worden. Das prächtig kupferglänzende Umwandlungsproduct, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung:

$$N^6\left\{\begin{matrix}2\,C^{20}H^{16}\\3\,C^7H^{14}\end{matrix}\right., \; 2\,C^2H^4\Theta^2 = C^{65}H^{82}N^6\Theta^4.$$

	berechnet		gefunden
65 C	780	77,2	77,05
82 H	82	8,1	8,02
6 N	84	8,3	8,5
4 Θ	64	6,4	—
	1010	100,0.	

Das käufliche Rosanilinarseniat ist ein ziemlich unreines Product; ich habe daher den löslicheren Antheil desselben mit Ammoniak gefällt, das Präcipitat neuerdings in Arseniat übergeführt und dieses aus Weingeist umkrystallisirt. Das Product der Einwirkung des Oenanthols hat die Formel:

$$N^6\left\{\begin{matrix}2\,C^{20}H^{16}\\3\,C^7H^{14}\end{matrix}\right., \; AsH^3\Theta^4 = C^{61}H^{77}N^6As\Theta^4.$$

	berechnet		gefunden
61 C	732	71,0	70,9
77 H	77	7,4	7,65
6 N	84	8,1	8,0
As	75	7,3	8,9
4 Θ	64	6,2	—
	1032	100,0.	

Das Arsen konnte in der schwefelsauren und in der Wärme mit Natriumsulfid behandelten Lösung nicht direct als Schwefelarsen bestimmt werden, da beständig noch andere Substanzen (Reductionsproducte durch Schwefelwasserstoff?) mit niederfielen. Bei der Bestimmung als Ammoniummagnesiumarseniat war der bei 100° getrocknete Nieder-

schlag violett gefärbt, obwohl man durch Eindampfen, Kochsalzzusatz und Erkaltenlassen allen Farbstoff möglichst zu entfernen suchte. Der Ueberschufs an Arsen findet daher in der Beimischung irgend eines fremden Körpers seine Erklärung. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs der vollständigen Substitution ein Zwischenproduct von der Formel

$$N^3\left\{\begin{matrix}\Theta^{20}H^{16}\\ \Theta^{7}H^{14}\\ H\end{matrix}\right.$$

vorhergeht. Einige meiner früheren Analysen des Acetats kommen dieser Formel ziemlich nahe. Diese Zwischenstufe würde in dem zuerst entstehenden violetten Körper enthalten sein; es kann derselbe jedoch auch vielleicht nichts anderes sein als ein Gemenge der blauen Verbindung mit noch nicht umgewandeltem Rosanilinsalz.

Die Salze des Oenanthylidénrosanilins werden, in Uebereinstimmung mit dem was Lauth und Willm für die Producte der Einwirkung anderer Aldehyde beobachtet haben, durch die caustischen Alkalien zersetzt. Es scheiden sich violette Flocken aus, wahrscheinlich das Hydrat der Base; diese Flocken werden schon bei 40 bis 50^0 leicht zersetzt, indem sie sich in einen braunen harzigen Körper umwandeln. Werden die in Weingeist suspendirten Flocken vorsichtig mit einer Säure versetzt, so erhält man neuerdings die tief violettblaue Lösung und beim Verdunsten die kupferglänzende krystallinische Masse. Es wurde in dieser Weise eine Lösung der salzsauren Verbindung dargestellt und diese zur Bereitung des Chloroplatinats benutzt.

Die Base bildet verschiedene Verbindungen mit Platinchlorid. Wurde eine verdünnte weingeistige Lösung des Chlorhydrats oder eine mit Salzsäure gemengte Lösung des Acetats mit Platinchlorid versetzt, so erhält man einen krystallinisch-flockigen Niederschlag, welcher durch etwas niedergerissenen Farbstoff blau gefärbt erscheint. Längeres

Waschen mit Aetherweingeist entfernt den blauen Farbstoff und das Chloroplatinat zeigt dann eine schmutzig-gelbbraune Farbe. Dieses Chloroplatinat hat die Formel :

$C^{61}H^{74}N^6, H^2Pt^2Cl^6$ (bei 110° getrocknet) :

	berechnet		gefunden
61 C	732	56,3	55,95
76 H	76	5,8	5,90
6 N	84	6,4	—
2 Pt	198	15,2	15,3-15,7
6 Cl	213	16,3	—
	1303	100,0.	

Salze mit gröfserem Platingehalt werden bei Fällung von concentrirterer Lösung des Chlorhydrats mit concentrirterem Platinchlorid bei Gegenwart freier Salzsäure erhalten. Diese Niederschläge haben das gleiche Aussehen wie der frühere. Ich erhielt in dieser Weise ein Chloroplatinat :

$C^{61}H^{74}N^6, H^4Pt^4Cl^{12}$.

Platin berechnet 23,1 pC. ; gefunden 23,5 pC.

Ein Salz mit etwa 20 pC. Platin, welches nahezu der Formel $C^{61}H^{74}N^6, H^3Pt^3Cl^9$ entspricht, möchte ich eher als ein Gemenge der beiden vorhergehenden Salze ansprechen, da ich mehrmals Platinsalze erhielt, welche zwischen diesen Grenzen schwankten. Es ist wohl möglich, dafs zuerst ein Tetrachloroplatinat niederfällt, und dafs sich demselben später, wenn die Lösung verdünnter wird, ein Dichloroplatinat beimengt. Als ich zur Vermeidung dieses Umstands eine bis zur Syrupconsistenz abgedunstete Lösung des Chlorhydrats mit festem Platinchlorid versetzte und die Masse dann mit salzsäurehaltigem Aetherweingeist auszog, so ergab der pulverige Rückstand 27,2 pC. Platin, entsprechend der Formel $C^{61}H^{74}N^6, H^6Pt^6Cl^{18}$, welche 27,9 pC. Platin verlangt. Dieser Versuch wurde jedoch nur einmal angestellt.

Das Oenanthylidénrosanilin scheint mir auch insofern von Interesse zu sein, als es das erste Beispiel eines bas-

schen Hexamins darbietet. Was nichtbasische hexatype Amide betrifft, so sind zwei Verbindungen bekannt, welche als solche zu betrachten sind, nämlich die von Ettling (diese Annalen XXXV, 261) dargestellten Verbindungen von Hydrosalicylamid mit Eisenoxydammoniak und Kupferoxydammoniak, welche als

$$N^6\left\{\begin{matrix} 3\ \mathrm{Cu}'' \\ 6\ \mathrm{C}^7\mathrm{H}^6\mathrm{O}'' \end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad N^6\left\{\begin{matrix} (\mathrm{Fe}^2)^{\mathrm{VI}} \\ 6\ \mathrm{C}^7\mathrm{H}^6\mathrm{O}'' \end{matrix}\right.$$

angesprochen werden müssen. Diese Betrachtungsweise führt zu der Frage, ob die Aldehyde auf anorganische Amine in ähnlicher Weise einwirken, wie auf organische, und ob diefs vielleicht nur bei denjenigen Aldehyden der Fall ist, welche in ihrer chemischen Function dem Salicylaldehyd analog sind *).

Man erinnert sich aus dem Vorhergehenden, dafs die Salze des Oenanthylidénrosanilins sich bei höherer Temperatur rasch zersetzen, namentlich bei nicht vollständiger Entfernung des überschüssigen Oenanthols. Diese Zersetzung erfolgt, ohne dafs die Substanz eine wesentliche Gewichtsveränderung erleidet, und es entstehen dabei terpentinartige Massen, welche sich nicht in Wasser, leichter in Weingeist auflösen; mit Säuren bilden sie nur sehr lose Verbindungen, deren weingeistige Lösung sich nach einiger Zeit blaugrün färbt. Die mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid ein gelbes flockiges Chloroplatinat.

---

*) In diesen Annalen CXXXI, 253 hat C. A. Knop ein Product der Einwirkung des Cyanamids auf Aldehyd beschrieben, welches seinen Eigenschaften nach sich ganz an die Aldehydderivate organischer Basen anschliefst. Er betrachtet dasselbe dem Hydrobenzamid analog als $N^6\mathrm{C}^3\left\{\begin{matrix} \mathrm{C}^2\mathrm{H}^4 \\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^4 \\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^4 \end{matrix}\right.$. Dasselbe scheint indessen nichts anderes zu sein als *Triäthylidéntricyanamid*, $N^3\left\{\begin{matrix} 3\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^{4''} \\ 3\ \mathrm{Cy} \end{matrix}\right.$. Nach Knop hält die Verbindung ein Molecul des entstehenden Wassers zurück.

Das Zersetzungsproduct des Oenanthylidénrosanilins verhält sich ganz ähnlich wie die früher beschriebenen Producte der Einwirkung von Oenanthol und von Benzaldehyd auf Toluidin oder Toluyléndiamin, und es scheint auch die Zusammensetzung eine ähnliche zu sein. Die mikroscopische Untersuchung des mit Platinchlorid erzeugten Niederschlags läfst vermuthen, dafs das Zersetzungsproduct mindestens zwei neue Verbindungen enthält; es lassen sich nämlich Nadeln und Blättchen unterscheiden, deren Trennung indessen nicht gelang. Behandelt man das Rohproduct der Umsetzung mit Weingeist, so zeigt sich ein Theil schwerer löslich als der Rest. Beide Theile gaben indessen mit Platinchlorid die beiden Formen von Chloroplatinaten; nur herrschen im leichtlöslicheren Theil die Blättchen, im schwerlöslicheren die Nadeln vor. Das Chloroplatinat des in Weingeist schwerer löslichen Antheils gab mir bei der Analyse verschiedener Präparate zwischen 19,4 und 20,1 pC. Platin. Das Chloroplatinat des löslicheren Antheils, welcher mir in gröfserer Menge zu Gebote stand, wurde mehrfach analysirt. Die Analysen entsprechen sehr nahe der Formel $C^{21}H^{26}N^2, HPtCl^3$, und mit Berücksichtigung der Aehnlichkeit zwischen dieser Verbindung und den früher von mir beschriebenen Diamiden betrachte ich sie als das Chloroplatinat eines Diamids :

$$\textit{Oenanthylidén-ditoluylénamin},\ N^2\begin{cases}C^7H^6\\C^7H^6\\C^7H^{14}\end{cases} = C^{21}H^{26}N^2.$$

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten :

	berechnet		gefunden
21 C	252	49,22	49,04-49,21
27 H	27	5,27	5,62-5,78
2 N	28	5,40	—
Pt	99	19,33	19,1-19,4
3 Cl	106,5	20,78	—
	512,5	100,00.	

Wenn man für das Rosanilin die Hofmann'sche Formel $N^3\begin{cases} 2\,C^7H^6 \\ C^6H^4 \\ H^3 \end{cases}$ annimmt, so könnte sich das Oenanthol mit dem Rosanilin nach der Gleichung umsetzen :

$$2\,C^{20}H^{19}N^3 + 3\,C^7H^{14}O = 2\,N^2\begin{cases} 2\,C^7H^6 \\ C^7H^{14} \end{cases} + N^2\begin{cases} 2\,C^6H^4 \\ C^7H^{14} \end{cases} + 3\,H^2O.$$

Es ist mir indessen bis jetzt nicht gelungen, das in der Gleichung figurirende Phenylénderivat des Oenanthols bestimmt nachzuweisen. Der etwas gröfsere Platingehalt des Chloroplatinats des in Weingeist weniger löslichen Theils läfst indessen auf eines oder mehrere Amide von geringerem Aequivalent schliefsen.

Bei der Beschreibung der Einwirkung des Benzaldehyds auf Toluyléndiamin wurde von den zwischen dem Hydrobenzamid und dem Amarin stehenden isomeren Diamiden das eine

$$N^2\begin{cases} \alpha C^7H^6 \\ \beta C^7H^6 \\ \beta C^7H^6 \end{cases} \quad \textit{Toluylén-dibenzylén-diamin}$$

beschrieben. Würde die Einwirkung des Benzaldehyds auf Rosanilin derjenigen des Oenanthols analog sein, so müfste man hierbei das andere Zwischenglied :

$$N^2\begin{cases} \alpha C^7H^6 \\ \alpha C^7H^6 \\ \beta C^7H^6 \end{cases} \quad \textit{Benzylén-ditoluylén-diamin}$$

erhalten. Es fand sich indessen, dafs die Wirkungsweise des Benzaldehyds von derjenigen des Oenanthaldehyds abweicht. Die Reaction beginnt allerdings bei mittlerer Temperatur, aber sie schreitet selbst bei 100° nur langsam fort, wohl defshalb, weil das Product der Einwirkung im Bittermandelöl nicht löslich ist. Man erhält zunächst eine violette Masse, welche sich in Weingeist mit gleicher Farbe löst. Diese Lösung liefert beim Verdunsten eine kupferglänzende Verbindung, welche mit Salzsäure und Platinchlorid ein

braunes Chloroplatinat giebt. Seinem Platingehalt nach würde es einem ersten Substitutionsproduct

$$N^3\left\{\begin{matrix} C^{20}H^{16} \\ C^7H^6 \\ H \end{matrix}\right. , HPtCl^3$$

entsprechen; ich bestehe indessen nicht auf der Eigenthümlichkeit dieser Verbindung. Die Reaction vervollständigt sich auch bei 120° nur langsam; man erhält dann ein dem vorgedachten Oenantholderivat sehr ähnliches Product, welches sich mit tief violettblauer Farbe in Weingeist löst. Da es mir nur auf die Zersetzungsproducte dieser Verbindungen ankam, so wurde das im Kochsalzbad erhaltene Rohproduct der Einwirkung des Bittermandelöls sogleich mit einem Ueberschufs von Benzaldehyd im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 160° erhitzt. Nach 20 stündiger Einwirkung erhielt man eine durch Wassertropfen getrübte dunkelgelbe ölige Flüssigkeit; mit Weingeist behandelt lieferte dieselbe ein sandiges krystallinisches Pulver, welches weder die Eigenschaften des Phenylleukanilins noch diejenigen des Amarins zeigte. Es löste sich in erwärmter Schwefelsäure, ohne indessen eine salzartige Verbindung zu bilden; Zusatz von Wasser oder von Alkohol fällt den Körper scheinbar unverändert. Die mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben flockigen Niederschlag, welcher bei verschiedenen Präparaten einen Platingehalt von 11 bis 11,5 pC. zeigte. Es war diese Reaction nicht zu weiterer Untersuchung einladend.

Der Acetaldehyd wirkt viel leichter auf Rosanilinsalze ein, als der Benzaldehyd. Es hat diese Reaction in letzterer Zeit insofern Wichtigkeit erlangt, als man mittelst Aldehyd bei Gegenwart von Schwefelsäure ein Anilingrün dargestellt hat. Es ist mir auffallend, dafs ich blaugrüne Zersetzungsproducte wohl mit Oenanthol und mit Bittermandelöl, nicht aber mit Acetaldehyd erhielt. Es scheint hiernach die Ge-

genwart der Schwefelsäure für die Erzeugung des grünen Farbstoffs wesentlich zu sein. Die Eigenschaften des Aethylidénrosanilins sind von denen der anderen Aldehydderivate kaum verschieden. Was die Zusammensetzung betrifft, so haben wir einige von Willm ausgeführte Analysen. Das von Willm angewandte Anilinroth war mittelst Salpetersäure dargestellt und bestand also aus mehr oder weniger reinem Rosanilinnitrat. Die Einwirkung des Acetaldehyds geht nach der Gleichung vor sich :

$$2\,\Theta^{20}H^{19}N^{3} + 3\,\Theta^{2}H^{4}\Theta = N^{6}\begin{cases}2\,\Theta^{20}H^{16}\\3\,\Theta^{2}H^{4}\end{cases} + 3\,H^{2}\Theta$$

und die von Willm analysirte Verbindung hat im Zustande der Reinheit die Formel :

$$\Theta^{46}H^{44}N^{6},\ HN\Theta^{3}.$$

Vergleichen wir hiermit die Resultate der Analyse :

	berechnet		gefunden
46 Θ	552	74,3	74,3-76,05
45 H	45	6,1	6,45
7 N	98	13,2	7,3-9,6
3 Θ	48	6,4	—
	743	100,0.	

Es ist hier eine bedeutende Differenz beim Stickstoff; aber es ist hier zu bemerken, dafs die Nitrate dieser Basen beim Trocknen leicht Säure verlieren, wie ich diefs bereits früher für das Rosanilin nachgewiesen habe. Ferner geht ein Theil des Rosanilinnitrats bei dem Ausfällen durch Kochsalz in Chlorhydrat über, ein Umstand, welchem man damals noch nicht gehörig Rechnung trug.

Vor etwa drei Jahren habe ich (diese Annalen CXXVII, 342) eine kurze Notiz über das Anilinblau mitgetheilt, in welcher ich die Base dieses Körpers als ein Tetramin, als eine Verbindung von Rosanilin mit Triphenylamin betrachtete. Diese Betrachtungsweise schien mir, als das Resultat nur weniger Bestimmungen, aus einer Untersuchung hervorzu-

gehen, welche äufserer Verhältnisse halber damals plötzlich abgebrochen werden mufste. A. W. Hofmann hatte gleichzeitig für die Beziehungen zwischen Anilinroth und Anilinblau eine viel einfachere Formel gegeben, sofern er den letzteren Farbstoff als Triphenylrosanilin ansprach, und mehr noch als die Analyse verschiedener Salze spricht das vergleichende Studium der Umsetzungsproducte des Rosanilins, des Aethylrosanilins und des Anilinblau's (diese Annalen CXXXII, 160) zu Gunsten der Hofmann'schen Formel. Der Chlorgehalt des Chlorhydrats und der Schwefelsäuregehalt des Sulfats, welche beide ich damals bestimmte, entsprechen der Hofmann'schen Formel eben so gut wie der meinigen, und es war lediglich der Stickstoffgehalt einer mittelst Rosanilinnitrat dargestellten Verbindung, welcher mich einen zu hohen Stickstoffgehalt in der Base annehmen liefs. Die Bildung von Anilinblau bei gewöhnlicher Temperatur mittelst Substitution der Aldehydresiduen an die Stelle von Wasserstoff im Rosanilin kann als weitere Stütze für die Ansicht betrachtet werden, nach welcher das mittelst Anilin und Rosanilin bei höherer Temperatur erhaltene Anilinblau als ein Phenylsubstitut des Rosanilins aufgefafst wird. Ich habe das in dieser Weise bereitete Anilinblau der Einwirkung des Valeraldehyds und Oenanthaldehyds ausgesetzt, mit und ohne Zusatz von Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100°, und habe dabei durchaus keine Veränderung wahrnehmen können. Diese Thatsache unterstützt die Annahme, es sei in dem Anilinblau kein ersetzbarer Wasserstoff mehr vorhanden.

Ich habe aufserdem noch Vorversuche bezüglich der Einwirkung der Aldehyde auf andere Reihen von Amidverbindungen angestellt und ich erlaube mir hierüber noch einige kurze Notizen.

Die natürlich vorkommenden organischen Alkaloïde enthalten meist keinen ersetzbaren Wasserstoff mehr, und von denjenigen, welche solchen noch einschliefsen, ist nur ein einziges flüssig und der Einwirkung der Aldehyde leicht zugänglich; es ist diefs das *Coniin.* Ich habe gefunden, dafs die Aldehyde auf dasselbe substituirend wirken. Es bilden sich dickflüssige Substanzen, welche nur noch sehr schwache basische Eigenschaften besitzen. Ich konnte diese Versuche bis jetzt nur mit geringen Mengen ausführen, da das mir zu Gebote stehende Präparat (von Merck in Darmstadt) zum gröfsten Theil aus Methylconiin bestand, auf welches die Aldehyde ohne Einwirkung sind. Dieser Umstand könnte vielleicht benutzt werden, um Methylconiin von den letzten Antheilen von Coniin zu befreien. — Morphin und Strychnin besitzen beide noch ein ersetzbares Wasserstoffäquivalent. Ich habe diese Basen bei 150° mit Oenanthol eingeschlossen; da beide Basen nur wenig im Oenanthol löslich sind, so geht die Einwirkung nur sehr schwierig vor sich; es scheiden sich Wassertropfen ab. Das Morphin scheint ein durch Säuren leicht zersetzbares Aldehydsubstitut zu bilden. In diese Untersuchungsreihe gehört auch die Einwirkung der Aldehyde auf Piperidin. Das Chinolin wird von den Aldehyden nicht angegriffen.

Der typische Wasserstoff des Harnstoffs kann ganz oder theilweise durch die Aldehydresidua vertreten werden. Oenanthol, Valeral und Benzaldehyd wirken auf denselben bei höherer Temperatur unter reichlicher Wasserausscheidung ein. Oenanthol und Valeral verwandeln den Harnstoff zuerst in eine kleisterähnliche Masse, später bildet sich ein dickflüssiges Oel, welches ich noch nicht weiter untersucht habe. Mit überschüssigem Benzaldehyd entsteht :

Dibenzylénharnstoff, $N^2\begin{cases} CO \\ C^7H^6 \\ C^7H^6 \end{cases} = C^{15}H^{12}N^2O$. — Behandelt man das gelbe syrupöse Rohproduct der Reaction mit heifsem Weingeist, so erhält man beim Erkalten den substituirten Harnstoff in seideglänzenden verfilzten, kaum gefärbten Nadeln, welche in Alkohol, nicht aber in Wasser löslich sind, gegen 240° schmelzen und unverändert sublimiren; die geschmolzene Substanz erstarrt zu einem Haufwerk von langen Nadeln. Beim Kochen mit Wasser wird allmälig Bittermandelöl und Harnstoff zurückgebildet. Säuren sind in der Kälte ohne Einwirkung; Schwefelsäure bildet eine carminrothe Lösung. Die weingeistige Mutterlauge, aus welcher der substituirte Harnstoff auskrystallisirt ist, enthält Hydrobenzamid oder einen ähnlichen Körper und, wie es scheint, auch eine oder mehrere von den Verbindungen, welche Laurent und Gerhardt bei Einwirkung von Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl erhielten. Das bei der Reaction ausgeschiedene Wasser enthält neben Harnstoff noch Ammoniumcarbonat.

Die Einwirkung des Bittermandelöls auf Harnstoff ist schon einmal von Laurent und Gerhardt studirt worden; es wandten dieselben jedoch einen grofsen Ueberschufs an und erhitzten das Gemenge auf freiem Feuer. Dem Producte geben sie die unwahrscheinliche Formel $C^{25}H^{28}N^8O^4$. Die von den genannten Forschern analysirte Verbindung scheint jedoch nur unreiner

Monobenzylénharnstoff, $N^2\begin{cases} CO \\ C^7H^6 \\ H^2 \end{cases} = C^8H^8N^2O$, gewesen zu sein. Diese Formel erfordert allerdings mehr Kohlenstoff und weniger Stickstoff, als bei der Analyse gefunden wurde, aber das zur Reinigung vorgenommene Auswaschen mit Aether und mit kochendem Wasser ist zur Entfernung einiger Nebenproducte nicht ausreichend. Andererseits zersetzt sich

die feuchte Substanz während des Trocknens bei 120° theilweise in Bittermandelöl, welches sich verflüchtigt, und Harnstoff, welcher beigemengt bleibt und namentlich zur Verminderung des Kohlenstoffs und Vermehrung des Stickstoffs beitra genkann.

Die vorstehenden Untersuchungen liefern einen neuen Anhaltspunkt für die Betrachtung der Aldehyde als Oxyde zweiatomiger Kohlenwasserstoffe. Einzelne Reactionen der Aldehyde liefsen bekanntlich noch die Annahme zweier anderen Betrachtungsweisen nöthig erscheinen, die Betrachtung als Vinylalkohol $\left.\begin{matrix}\Theta^2H^3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ und als Acetylhydrür $\left.\begin{matrix}\Theta^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$, wenn wir nämlich für die folgende Besprechung den Acetaldehyd als Beispiel annehmen. Die Vinylhypothese war früher namentlich von vielen Chemikern adoptirt, welche mit Berzelius ein sauerstoffhaltiges Radical nicht glaubten annehmen zu dürfen. Ein weiterer Grund lag damals nicht vor und die Reactionen, welche heute noch als zu Gunsten dieser Ansicht sprechend betrachtet werden, sind die Ueberführung des Aldehyds in Alkohol und die Umsetzung mit Carbonylchlorür. Die Fixirung von zwei Wasserstoffäquivalenten würde aber nur dann für die Vinylhypothese sprechen, wenn es wahrscheinlich gemacht werden könnte, dafs diese zwei Aequivalente im Alkohol zu Bestandtheilen des Aethyls würden, oder was nahezu das Gleiche besagt, wenn im Aldehyd ein Wasserstoffäquivalent in ähnlicher Weise ersetzbarer typischer Wasserstoff wäre, wie im Alkohol. Letzteres ist jedoch bekanntlich nicht der Fall, folglich ist auch das erstere nicht wahrscheinlich, folglich macht diese Reaction die Vinylhypothese nicht nöthig. Es geht aber so viel daraus hervor, dafs von den hinzutretenden zwei Wasserstoffäquivalenten

eines eine von dem anderen verschiedene Function hat, und dafs im Aethyl des Alkohols mindestens *ein* Wasserstoffäquivalent *nicht* mit den übrigen chemisch gleichwerthig ist. — Das Auftreten von Vinylchlorür und Salzsäure bei Einwirkung des Carbonylchlorürs auf Aldehyd kann auch als Folge einer Zersetzung eines in primärer Reaction entstehenden $C^2H^4Cl^2$ aufgefafst werden. Da aber der als HCl auftretende Wasserstoff, wie bereits oben erörtert, nicht typischer Wasserstoff ist, wie z. B. bei dem mit dem Propylaldehyd isomeren Allylalkohol, so ergiebt das Auftreten von C^2H^3Cl und HCl höchstens die Berechtigung zu dem Schlusse, dafs in dem Aethylresiduum C^2H^4 des Aldehyds mindestens *ein* Wasserstoffäquivalent von den übrigen verschieden functioniren kann, und es ergiebt sich daraus weiter, dafs von den fünf Wasserstoffäquivalenten des Aethyls im Alkohol, mindestens *zwei* unter sich und auch von den übrigen drei verschieden functioniren können. Eine Nöthigung zur Auffassung des Aldehyds als Alkohol liegt also auch hier nicht vor.

Eine einzige Reaction scheint direct zu Gunsten der Vinylhypothese zu sprechen, und zwar eine Reaction, welche in einer nahen Beziehung zur Einwirkung der Amide auf die Aldehyde steht, aus welch letzterer wir ja gerade eher zu Gunsten der Aethylidénhypothese schliefsen dürfen. Jene einzige Reaction ist die Zersetzung des Aldehydammoniaks bei höherer Temperatur. Nach Heintz und Wislicenus erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung :

$$4\,(C^2H^4O,\ NH^3) = C^8H^{13}NO + 3\,NH^3 + 3\,H^2O.$$

Das braune harzige Product hat einen ausgesprochenen basischen Character, wovon ich mich selbst zu überzeugen Gelegenheit hatte. Die oben genannten Chemiker betrachten die Base als :

Tetravinylammoniumhydrat, $\left.\begin{matrix}N(C^2H^3)^4\\ H\end{matrix}\right\}O$, eine Formel,

welche für das Aldehyd zu Gunsten der Vinylhypothese sprechen würde, wenn die Formel vorerst etwas mehr wäre als eine blofse Möglichkeit. Die physikalischen Charactere der Base und ihrer Salze sind zu wenig ausgesprochen und ihre chemischen Verhältnisse zu wenig untersucht, als dafs ein Schlufs auf die Constitution der Verbindung erlaubt wäre. Jedenfalls sehen wir aber hieraus, dafs es Verbindungen geben könnte, welche für das Aldehyd die Vinylhypothese nöthig erscheinen liefsen.

Die Acetylhypothese bezieht sich lediglich auf das Verhältnifs zwischen Aldehyd und Essigsäure einerseits und Aldehyd und den Acetonen andererseits. Zwischen den beiden letzteren Verbindungen besteht indessen kein Band in der Weise, dafs etwa für das Aceton eine Formel festgestellt wäre, welche auf die des Aldehyds zurückschliefsen liefse. Die Formeln beider Verbindungen können für beide in gleicher Weise verschiedenartig angenommen werden, und die Beziehung von Aldehyd zu Aceton kann also für irgend welche Auffassung nicht entscheidend sein. Anders ist es mit der Essigsäure; wir fassen diese als $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$ auf, und so lange wir deren Entstehung aus dem Aldehyd als auf blofser Anlagerung von Sauerstoff beruhend betrachten, müssen wir auch dem Aldehyd in Beziehung zur Essigsäure die Formel $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$ beilegen; denn wenn wir den im *Radical* der Essigsäure befindlichen Sauerstoff als den durch Addition hinzugekommenen betrachten wollten, so müfsten wir den Aldehyd $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O$ formuliren, welche Formel indessen nach dem oben Angeführten nicht zulässig ist. Wir können für die Beziehung zwischen Essigsäure und Aldehyd, was den letzteren betrifft, nur in dem Falle die Acetylformel aufgeben, wenn wir die Umwandlung in Essigsäure nicht mehr als

eine directe Oxydation, sondern in einer anderen Weise, etwa als auf Substitution beruhend, betrachten wollten. Es ist also nicht die Essigsäureformel $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$, sondern die Annahme, dafs die Säure aus dem Aldehyd durch directe Oxydation entstehe, welche für den Aldehyd zur Formel $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$ führt, und wir werden später sehen, ob jener Vorgang in anderer Weise aufgefafst werden kann.

Die Auffassung der Aldehyde als Oxyde diatomer Radicale entspricht bei weitem den meisten der Aldehydreactionen, der Bildung der Hydramide, der Einwirkung organischer Basen, des Phosphorchlorids, der Säureanhydride, der Bildung der Acetale und der Chlorhydrine u. s. w. — Sie entspricht ferner auch der Entstehung der Aldehyde aus den Alkoholen, denn wenn letztere hierbei das typische Wasserstoffäquivalent abgeben, so mufs das zweite austretende Aequivalent aus dem Alkoholradical genommen werden und wir haben dann die Beziehung :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O \;:\; \left.\begin{matrix}C^2H^4\\—\end{matrix}\right\}O \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C^7H^6\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \;:\; \left.\begin{matrix}C^7H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 \;:\; \left.\begin{matrix}C^7H^4\\—\end{matrix}\right\}O^2.$$

Es ist hiernach für jeden Alkohol die Möglichkeit zur Bildung von so viel Aldehyden gegeben, als er typische Wasserstoffäquivalente einschliefst, oder als seiner Atomigkeit entspricht. Wollen wir in den Formeln auch die oben erwähnte Verschiedenheit der chemischen Function der einzelnen Wasserstoffäquivalente des Aethyls und Aethylidens ausdrücken, so erhalten wir die folgenden :

$$C\left\{\begin{matrix}CH^3\\H\\H\\(OH)'\end{matrix}\right. \qquad \text{und} \qquad C\left\{\begin{matrix}CH^3\\H\\O''\end{matrix}\right.$$

Wir ersehen hieraus, in welcher Weise bei Uebergang des Alkohols in Aldehyd die Erhaltung des Sumpfgastypus

angenommen werden kann, und es ergeben sich daraus beispielsweise die Formeln folgender Derivate :

$$\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^2(CH^3)}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{\Theta H}\end{matrix}\right. \qquad \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{\Theta CH^3}\end{matrix}\right. \qquad \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\\ \mathrm{\Theta''}\end{matrix}\right. \qquad \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{\Theta H}\end{matrix}\right.$$

Propylalkohol — Aethylmethyloxyd — Aceton — Pseudopropylalkohol.

Die Beziehung zwischen dem Aldehyd und seiner Säure spricht sich in den Formeln :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^4}\\ -\end{matrix}\right\}\mathrm{\Theta} \;:\; \mathrm{C^2H^3}\left\{\begin{matrix}\mathrm{\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{\Theta} \quad \text{oder} \quad \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{\Theta}\end{matrix}\right. \;:\; \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{\Theta H}\\ \mathrm{\Theta}\end{matrix}\right.$$

als Substitution von Wasserstoff durch Hydroxyl (ΘH) aus *). Nach dem oben Erwähnten wird für die Darlegung der Beziehungen zwischen Sâure und Aldehyd die Acetylhypothese bezüglich des letzteren unnöthig, wenn wir keinen directen Oxydationsvorgang mehr annehmen. Aber aus obigen Formeln ersehen diejenigen, welche für den Aldehyd der Acetylhypothese benöthigt zu sein glauben, dafs dieselbe, wenn auch unnöthig geworden, doch in kaum veränderter Weise ristabilirt ist, und zwar in einer Weise, welche einige Vor-

---

*) Stellen wir die Beobachtung von Schönbein, wonach bei Uebergang der Aldehyde in Säuren sich stets Ozon bildet, welches zur Ueberführung eines weiteren Antheils Aldehyd oder auch zur Oxydation von Metallen dienen kann, zusammen mit denjenigen von Soret, Babo und Claus, Andrews und Tait, woraus geschlossen wird, dafs das Ozonmolecul drei Atome Sauerstoff einschliefse, wovon bei Oxydation eines verwendet würde, während die zwei anderen Atome als ein Molecul gewöhnlichen Sauerstoffs auftreten, so kann die Bildung der Säure aus dem Aldehyd in folgender Weise aufgefafst werden :

I. $\mathrm{C^2H^4\Theta + \Theta^2 + \Theta^2 = C^2H^3(\Theta H)O + \Theta^3}$
Aldehyd — Säure — Ozon

II. $\mathrm{Hg + \Theta^3 = Hg\Theta + \Theta^2}$

oder II. $\mathrm{C^2H^4\Theta + \Theta^3 = C^2H^3(\Theta H)\Theta + \Theta^2}$
Ozon — Sauerstoff.

theile bieten dürfte. Wir schliefsen die weiteren Erörterungen an folgende Formelreihen :

$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ Alkohol	$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\ -\end{matrix}\right\}O$ Aldehyd	$\left.\begin{matrix}C^2H^3 & \Theta\\ & H\end{matrix}\right\}\Theta$ Essigsäure.	

$\left.\begin{matrix}C^2\overset{''}{H^4}\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Glycol	$\left.\begin{matrix}C^2\overset{'''}{H^3}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Aldehyd I	$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C^2H^2}\\ -\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Aldehyd II (Glyoxal)	
	$\left.\begin{matrix}C^2H^2 & \Theta\\ H & H\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Glycolsäure, 2-atomig u. 1-basisch	$\left.\begin{matrix}C^2H & \Theta\\ & H\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Glyoxylsäure	
		$\left.\begin{matrix}C^2 & \Theta^2\\ & H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Oxalsäure, 2-atom. u. 2-basisch	

$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C^4H^6}\\ H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$ Phycit	$\left.\begin{matrix}\overset{V}{C^4H^5}\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^4$ Aldehyd I	$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{C^4H^4}\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^4$ .... Aldehyd II	$\left.\begin{matrix}\overset{VIII}{C^4H^2}\\ -\end{matrix}\right\}\Theta^4$ Aldehyd IV
	$\left.\begin{matrix}C^4H^4 & \Theta\\ H^3 & H\end{matrix}\right\}\Theta^4$	$\left.\begin{matrix}C^4H^3 & \Theta\\ H^2 & H\end{matrix}\right\}\Theta^4$ Isomeron der Aepfelsäure u. Diglycolsäure	
		$\left.\begin{matrix}C^4H^2 & \Theta^2\\ H^2 & H^2\end{matrix}\right\}\Theta^4$ Weinsäure, 4-atomig u. 2-basisch	

$\left.\begin{matrix}C^6H^{10}\\ H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$ ..... Caprylphycit	$\left.\begin{matrix}C^6H^7\\ H\end{matrix}\right\}\Theta^4$ ...... Aldehyd III	$\left.\begin{matrix}C^6H^4 & \Theta^3\\ H & H^3\end{matrix}\right\}\Theta^4$ Citronsäure, 4-atom. u. 3-bas.	

$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{C^6H^8}\\ H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6$ Mannit	$\left.\begin{matrix}\overset{VII}{C^6H^7}\\ H^5\end{matrix}\right\}\Theta^6$ Aldehyd I (Glycose)	$\left.\begin{matrix}\overset{VIII}{C^6H^6}\\ H^4\end{matrix}\right\}\Theta^6$ ...... Aldehyd II	$\left.\begin{matrix}\overset{XII}{C^6H^2}\\ -\end{matrix}\right\}\Theta^6$ Aldehyd VI
	$\left.\begin{matrix}C^6H^6 & \Theta\\ H^5 & H\end{matrix}\right\}\Theta^6$ Mannitsäure, 6-atom. u. 1-bas.	$\left.\begin{matrix}C^6H^5 & \Theta\\ H^4 & H\end{matrix}\right\}\Theta^6$	
		$\left.\begin{matrix}C^6H^4 & \Theta^2\\ H^4 & H^2\end{matrix}\right\}\Theta^6$	Zuckersäure, 6-atom. u. 2-bas.

Wir finden in den vorstehenden Formeln zunächst einige Andeutungen über die Natur desjenigen Wasserstoffs der Säuren, welcher mit besonderer Leichtigkeit eine Umsetzung mit basischen Oxyden eingeht, und welcher gewöhnlich vorzugsweise als *„basischer Wasserstoff"* bezeichnet wird. Es ist diefs nämlich derjenige, welcher durch Substitution von Hydroxyl an die Stelle von Wasserstoff des Aldehyds in die Verbindung eintritt. Der Rest des typischen Wasserstoffs ist derjenige, welcher noch aus dem Alkohol zurückgeblieben

ist; er ist als solcher leichter durch Säureradicale substituirbar und wurde auch schon früher als *„alkoholischer Wasserstoff“* unterschieden. Ich habe diese Verhältnisse in obigen Formeln in so weit angedeutet, als ich den alkoholischen Wasserstoff unter das Alkoholresiduum, den basischen Wasserstoff unter den ihm zugehörigen Sauerstoff stellte, wie ich denn ähnliche Formeln schon früher in meiner Abhandlung über die Weinsäure (diese Annalen CXXV, 129) in Anwendung brachte. Es wird hieraus auch ersichtlich, in welcher Weise die Anzahl basischer Wasserstoffäquivalente so innig mit der Anzahl der im Radical befindlichen Sauerstoffäquivalente zusammenhängt.

Von jedem Aldehyd lassen sich so viele Säuren ableiten, als zu dessen Bildung Wasserstoffmolecule aus dem Alkohol austreten mufsten. Die letzte der von jedem Aldehyd sich ableitenden Säuren repräsentirt die Zusammensetzung des Alkohols, worin eine Anzahl von Wasserstoffäquivalenten durch eine gleichwerthige Anzahl von Sauerstoffäquivalenten vertreten ist. Man ersieht aus der vorhergehenden Zusammenstellung ferner, dafs zwischen dieser sauerstoffreichsten Säure und ihrem Aldehyd eine oder einige sauerstoffärmere Säuren von geringerer Basicität und Atomigkeit stehen; von den Säuren, welche die Theorie in dieser Weise voraussehen läfst, sind bis jetzt nur wenige dargestellt. Diese Säuren verhalten sich als Aldehyde zu den von den vorhergehenden Aldehyden sich ableitenden Säuren gleichen Sauerstoffgehalts, und wir kennen in der That Beispiele von directer Ueberführung der einen Säure in die ihr auf diese Weise zugehörige Säure von höherem Wasserstoffgehalt, so

$$\left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2HO}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O^2}\,{}^{*)} \quad \text{in} \quad \left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2H^2O}\\ \mathrm{H\ H}\end{array}\right\}\mathrm{O^2}$$

Glyoxylsäure Glycolsäure (Debus).

---

*) Debus hat bereits früher auf dieses Verhältnifs zwischen den

$$\left.\begin{matrix}\Theta^3H^3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta^2 \quad \text{in} \quad \left.\begin{matrix}\Theta^3H^4\Theta\\ H\ H\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

Pyrotraubensäure Milchsäure (Wislicenus).

Man könnte diese Säure als „Aldehydsäuren" bezeichnen. Andererseits könnte man „Aldehydalkohole" diejenigen ersten Aldehyde polytyper Alkohole benennen, welche noch alkoholischen typischen Wasserstoff enthalten, so z. B. den Salicylaldehyd, den von Church erhaltenen, mit Essigsäure isomeren, ersten Aldehyd des Glycols u. s. w. In dieser Weise löst sich auch die Frage, ob die Glycose als Alkohol oder als Aldehyd zu betrachten sei; sie ist ein noch vorzugsweise alkoholischer erster Aldehyd des Mannits, und ohne Zweifel lassen einige mit der Glycose verwandte Körper eine ähnliche Auffassung zu.

Ich habe in der That gefunden, dafs Anilin und Toluidin sich in der Wärme mit wasserfreier Glycose unter Wasserabscheidung umsetzen. Es entstehen dabei glasartige Verbindungen, welche sich beim Kochen mit Wasser wieder in Glycose und Base zersetzen und welche ich noch keiner weiteren Untersuchung unterworfen habe.

Das *Glyoxal* setzt sich nach Debus mit Ammoniak in ganz ähnlicher Weise um, wie andere Aldehyde :

$$3\,\Theta^2H^2O^2 + 4\,NH^3 = N^4\left\{\begin{matrix}\Theta^2H^{2''''}\\ \Theta^2H^2\\ \Theta^2H^2\end{matrix}\right. + 6\,H^2O.$$

---

genannten Säuren aufmerksam gemacht, und man mufs wohl mit ihm den Namen „Glyoxylsäure" für die Säure $\Theta^2H^2\Theta^3$ beibehalten. Für diese Formel spricht auch ihr Verhältnifs zur Oxalsäure, wie wir es oben dargelegt haben. Bekanntlich kann die Oxalsäure zu Glyoxylsäure reducirt werden. Die von Debus zuerst aufgestellte Formel $\Theta^2H^4\Theta^4$ scheint einer Säure anzugehören, welche dem hypothetischen Aethylglycerin entspricht :

$$\left.\begin{matrix}\Theta^2H^3\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3 \qquad \left.\begin{matrix}\Theta^2H^3\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3 \qquad \left.\begin{matrix}\Theta^2H\Theta\\ H^2H\end{matrix}\right\}\Theta^3.$$

Aethylglycerin Aldehyd I Säure, dreiatom. u. einbas.

Bei der Umsetzung mit Anilin wäre hiernach die Bildung eines Phenylderivats $N^2\begin{cases}\Theta^2H^2\\2\,\Theta^6H^5\end{cases}$ zu erwarten. Eine kleine Menge von Glyoxal, welche ich bei zwei Darstellungen erhielt, konnte zur Ausführung von nur wenigen Versuchen angewandt werden. Die wässerige Lösung des Glyoxals reagirt schon bei mittlerer Temperatur auf das Anilin ein; letzteres wird braunroth und dickflüssiger. Bei schwachem Erwärmen erhält man alsbald eine braune Harzmasse, welche man mittelst verdünnter Essigsäure behandelt, um überschüssiges Anilin auszuziehen. Der Rückstand bildet nach dem Auswaschen ein braunes sandiges Pulver, leicht schmelzbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Letztere Lösung mit Salzsäure versetzt giebt mit Platinchlorid ein flockiges Chloroplatinat. Drei Präparate von Glyoxal wurden auf diese Weise in Chloroplatinat umgewandelt. Eins derselben war nach Debus' Angabe gereinigt, indem man es an Natriumbisulfit band, hieraus die Baryumverbindung darstellte und letztere mittelst Schwefelsäure zersetzte. Das Chloroplatinat aus diesem letzteren Präparat enthielt 16 pC. Platin, diejenigen aus den nicht gereinigten Präparaten 14,5 und 14,7 pC. Platin. Dieser Platingehalt deutet auf eine Verbindung :

$$N^4\begin{cases}2\,\Theta^2H^{2''''}\\4\,\Theta^6H^5\end{cases},\ HPtCl^3,$$

welche 15,9 pC. Platin verlangt. Da, wie ich gefunden habe, auch die Glyoxylsäure auf das Anilin einwirkt, so liegt die Wahrscheinlichkeit vor, dafs den Chloroplatinaten aus den nicht gereinigten Präparaten ein Derivat der Glyoxylsäure beigemengt war. Ich gestehe übrigens gerne zu, dafs die wenigen Versuche, welche ich mit dem mir zu Gebote stehenden Glyoxal ausführen konnte, nicht genügen, um eine Formel aufzustellen, wo aufserdem noch alle Analogieen fehlen.

Aldehydderivate der Sulfite des Anilins.

Wir haben im Früheren gesehen, dafs auch Verbindungen organischer Basen durch die Aldehyde zersetzt werden können. Wir haben gefunden, dafs andererseits auch Aldehydverbindungen durch organische Basen zersetzt werden, so namentlich die Verbindungen der Aldehyde mit den alkalischen Bisulfiten. Erwärmt man Natriumönantholbisulfit mit Anilin, so bildet sich eine sehr dickflüssige Lösung. Läfst man die Wärme längere Zeit einwirken, so entweicht sehr allmälig schweflige Säure; man beobachtet Wasserausscheidung und man erhält eine beim Erkalten erstarrende etwas gefärbte Masse. Zieht man aus derselben das überschüssige Anilin durch verdünnte Essigsäure, das Natriumsulfit durch Wasser aus, wascht mit letzterem und trocknet zuletzt mittelst Chlorcalcium, so erhält man eine dicke gelbe Flüssigkeit, welche sich als reines Diönanthylidéndifenamid auswies. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung :

$$2\,(\Theta^7H^{14}\Theta,\ NaHS\Theta^3) + 2\,\Theta^6H^7N = N^2\left\{\begin{matrix}2\,\Theta^7H^{14}\\ 2\,\Theta^6H^5\end{matrix}\right. + Na^2S\Theta^3 + S\Theta^2 + 3\,H^2\Theta.$$

Auf ganz ähnliche Weise wird auch die Bittermandelölverbindung durch Anilin zersetzt.

Bei diesen Zersetzungen entweicht, wie oben bemerkt, die schweflige Säure nur sehr allmälig; es scheint dieselbe zuerst mit dem überschüssigen Anilin eine Verbindung einzugehen, welche die Säure nur langsam abgiebt. Es führte diese Beobachtung zu einigen Versuchen bezüglich des Verhaltens der schwefligen Säure zu Anilin und anderen Basen. Anilin absorbirt, wie diefs bereits früher von Hofmann bemerkt wurde, die schweflige Säure und es bildet sich eine krystallinische Masse. Die mit schwefliger Säure übersättigte Verbindung ist gelb gefärbt und es scheint dieselbe gleiche Aequivalente beider Substanzen zu enthalten, also entsprechend der Formel $S\Theta^2$, Θ^6H^7N. — Diese Verbindung kann

indessen nur in Gegenwart eines Ueberschusses von schwefliger Säure existiren. Nimmt man sie aus dem mit schwefliger Säure gefüllten Gefäfs, so entweichen Ströme von schwefliger Säure, die Verbindung entfärbt sich ziemlich rasch und verwandelt sich in ein weifses, fettig anzufühlendes Krystallpulver, welches immer noch langsam schweflige Säure abgiebt. Die Zusammensetzung desselben ist :

$$SO^2, 2\,C^6H^7N$$

SO^2 gefunden 26 bis 28 pC.; berechnet 25,6 pC.

Diese Verbindungen lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und sind auch in Aether ziemlich löslich. Suspendirt man die Verbindung $SO^2, 2\,C^6H^7N$ in mit schwefliger Säure gesättigtem Aether, so wird dann noch eine neue reichliche Menge von Gas absorbirt; es kann diefs als Beweis für die Bildung einer Verbindung SO^2, C^6H^7N betrachtet werden. Die Verbindung $SO^2, 2\,C^6H^7N$ giebt allmälig den gröfsten Theil der schwefligen Säure ab. Vorstehende Verbindungen entsprechen den von H. Rose dargestellten sogenannten wasserfreien Sulfiten des Ammoniaks. Wir haben :

SO^2, NH^3	=	$\left.\begin{matrix}NH^2 . SO\\H\end{matrix}\right\}O$	Thionaminsäure
SO^2, C^6H^7N	=	$\left.\begin{matrix}NH . C^6H^5 . SO\\H\end{matrix}\right\}O$	Phenylthionaminsäure
$SO^2, 2\,NH^3$	=	$\left.\begin{matrix}NH^2 . SO\\NH^4\end{matrix}\right\}O$	Ammoniumthionamat
$SO^2, 2\,C^6H^7N$	=	$\left.\begin{matrix}NH . C^6H^5 . SO\\C^6H^8N\end{matrix}\right\}O$	Anilinthionanilat.

Gelegentlich der Beschreibung des Thionylchlorids $SOCl^2$ (diese Annalen CII, 113) habe ich bereits angegeben, dafs dieser Körper mit Ammoniak und mit Anilin sehr leicht zersetzbare amidartige Verbindungen entstehen läfst, Verbindungen, welche ohne Zweifel die Diamide obiger Aminsäuren enthalten.

Es lassen sich natürlich auch den Ammoniumsulfiten vergleichbare Anilinverbindungen darstellen. Leitet man

schweflige Säure in ein Gemisch von Wasser und Anilin, so lösen sich reichliche Mengen des letzteren, indem sich die Flüssigkeit erwärmt. Die mit Gas gesättigte gelbe Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei von gelblichen Krystallen. Nimmt man dieselben aus der mit Gas gesättigten Flüssigkeit, so entweichen wiederum Ströme von schwefliger Säure und es bilden sich immer anilinreichere Zersetzungsproducte. Die rasche Entwickelung von schwefliger Säure hört erst dann auf, wenn etwa das Verhältnifs $S\Theta^2, 4 C^6H^7N + n$ aq. erreicht ist. Allmälig erfolgt aber auch hier gänzliche Zersetzung der Verbindung.

Es sollte geprüft werden, ob die Anilinsulfite sich mit Aldehyden in ähnlicher Weise unter Abscheidung von Säure und Wasser zu Diamiden umsetzen, wie diefs im Früheren für andere Salze schwacher Säuren beobachtet wurde. Es wurde hierbei unerwarteter Weise gefunden, dafs die Sulfite einzelner organischer Basen sich ganz eben so mit den Aldehyden direct verbinden, wie die alkalischen Bisulfite. Indessen haben nicht alle diese Verbindungen eine den Bertagnini'schen Körpern analoge Zusammensetzung.

Acetaldehyd wirkt auf festes, sowohl wasserfreies als wasserhaltiges Anilinsulfit so heftig ein, dafs unter starker Wärmeentwickelung und unter Entweichen von schwefliger Säure eine braune zähe Masse entsteht, deren Hauptbestandtheil Diäthylidéndifenamin ist. Wendet man eine ätherische Lösung des wasserfreien Sulfits oder eine wässerige des wasserhaltigen an, und verdünnt man das Aldehyd mit Aether, so findet beim Vermischen immer noch Erwärmung statt, und man darf, um Bräunung zu vermeiden, die Aldehydlösung immer nur in kleinen Antheilen zufügen. Man erhält alsdann kleine farblose Säulchen einer Verbindung von Aldehyd mit Anilinsulfit. Es wurde nur die aus der Lösung der wasserfreien Substanzen in wasserfreiem Aether erhaltene Substanz

analysirt. Die Bestimmung der schwefligen Säure *) führte zur Formel :

$$SO^2,\ C^6H^7N,\ C^2H^4O.$$

SO^2 gefunden 31,7 pC.; berechnet 31,8 pC.,

also eine Verbindung gleicher Molecule der einzelnen Constituenten. Auch die Verbindung aus wässeriger Lösung enthält die Base als Bisulfit. Die Verbindung löst sich in Alkohol und kann daraus krystallisirt erhalten werden. In Aether ist sie unlöslich, wenig löslich in kaltem Wasser. Beim Erwärmen erfolgt Zersetzung nach der Gleichung :

$$2SO^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4O\\ C^6H^7N\end{matrix}\right. = N^2\left\{\begin{matrix}2\,C^2H^{4\prime\prime}\\ 2\,C^6H^{5\prime}\end{matrix}\right. + 2H^2O + 2SO^2.$$

Es ist diefs eine Methode, um mit Leichtigkeit reines Diäthylidéndifenamin zu erhalten. Es bildet sich hierbei kein Aethylidéndifenamin $N^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\ 2\,C^6H^5\\ H^2\end{matrix}\right.$, wie diefs bei der directen Einwirkung des Anilins auf Aldehyd der Fall ist. Durch

---

*) Zur Bestimmung der schwefligen Säure wurde die mit wenig Ammoniak versetzte Verbindung durch Chlorbaryum gefällt und das Präcipitat schliefslich als Baryumsulfat gewogen. Bei der Oenanthol- und der Benzoylverbindung wurde hierbei 1 bis 2 pC. SO^2 zu viel erhalten; es liegt diefs daran, dafs die zähen Producte der Einwirkung des Anilins und des Ammoniaks auf die Aldehyde Baryt einschliefsen, welcher sich durch Auswaschen nicht entfernen läfst. Zur Umgehung dieses Uebelstandes wurde Weingeist als Lösungsmittel angewandt, in welchem Falle die organischen Substanzen gelöst bleiben. Bei Gegenwart von Ammoniak wird aber in diesem Falle in Weingeist sehr wenig lösliches Barythydrat gefällt, welches man nach dem vollständigen Auswaschen mit Weingeist durch heifses Wasser entfernen mufs. Nur auf diese Weise wurden richtige Zahlen erhalten. Wo die Base in Form von neutralem Sulfit enthalten ist, kann übrigens der Zusatz von Ammoniak unterbleiben. Ist die Base als Bisulfit enthalten, so erhält man ohne Ammoniak nur die Hälfte der schwefligen Säure im Niederschlag und dieser bildet sich in dem Mafse, als die andere Hälfte beim Erwärmen entweicht.

Ammoniak und fixe Basen erfolgt sogleich Zersetzung unter Bildung von Sulfiten und unter Freiwerden von Anilin und Aldehyd, welche sogleich aufeinander einwirken. Die Verbindung entläfst sehr allmälig etwas schweflige Säure, so dafs sie sich nach mehreren Wochen gelb färbt und durch die Gegenwart einer geringen Menge von Diäthylidéndifenamin zu erweichen anfängt.

Die Verbindungen der Aldehyde mit Ammoniumsulfit lassen sich nicht unverändert aufbewahren. Nach einiger Zeit färben sich die Präparate gelb oder braun und erweichen, während ein Theil der schwefligen Säure entweicht. Auch in diesem Fall liegt die Ursache der Zersetzung in der Tendenz des Ammoniaks, sich mit den Aldehyden unter Bildung von Hydramiden umzusetzen, nach der allgemeinen Gleichung :

$$3(C^nH^mO, SHNH^4O^3) = N^2(C^nH^m)^3 + SHNH^4O^3 + 2SO^2 + 5H^2O.$$

Nach **Bertagnini's** Beobachtung zersetzt sich das Derivat des Nitrobenzaldehyds mit grofser Leichtigkeit. Diese Umsetzung verdient eine besondere Untersuchung, da sie zur Bildung einer neuen Reihe interessanter Polyamide Veranlassung geben könnte.

Oenanthaldehyd und Bittermandelöl wirken auf Anilinsulfit weit weniger energisch als der Acetaldehyd. Das Oenanthol scheidet aus der wässerigen Lösung zuerst ein dickes gelbes Oel aus, welches allmälig zu einer weifsen Krystallmasse erstarrt. Aus der ätherischen Lösung des wasserfreien Sulfits erhält man lange concentrisch gruppirte Nadeln, welche sich unter Wasser in lange seideglänzende Fäden umwandeln. Die Zusammensetzung dieser Verbindung weicht von derjenigen der vorhergehenden und auch von derjenigen der anderen bis jetzt bekannten Sulfitverbindungen der Aldehyde wesentlich ab. Während nämlich in allen bis jetzt bekannten hierher gehörigen Verbindungen die Base

als Bisulfit enthalten ist, haben wir sie in gegenwärtiger Verbindung als neutrales Sulfit, und die Zusammensetzung derselben ist :

$$S\Theta^2,\ 2\,C^6H^7N,\ 2\,C^7H^{14}\Theta.$$

$S\Theta^2$ gefunden 13,6 bis 13,9; berechnet 13,4 pC.

Läfst man die alkoholische Lösung allmälig verdunsten, so kann man die Verbindung in langen Nadeln erhalten; das Gleiche gilt von der Lösung in warmem Wasser, aber in diesem Falle wird ein grofser Theil zersetzt. Auch hier wird bei längerem Aufbewahren etwas schweflige Säure frei und es zeigen sich dieselben Erscheinungen, wie bei der Acetylverbindung.

Die Bittermandelölverbindung des Anilinsulfits ist der Oenantholverbindung analog zusammengesetzt, nämlich :

$$S\Theta^2,\ 2\,C^6H^7N,\ 2\,C^7H^6\Theta.$$

$S\Theta^2$ gefunden 13,8 bis 14,2; berechnet 13,9 pC.

Sie ist in warmem Wasser löslich und erleidet dabei nur zum geringen Theil eine Zersetzung, und auch diese kann durch die Gegenwart freier schwefliger Säure auf ein Minimum reducirt werden. Die heifs bereitete Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von langen weifsen Nadeln, welche sich nach dem Trocknen unzersetzt aufbewahren lassen. Der Staub dieser Verbindung reizt zum Niefsen. — Beim Erwärmen dieser und der vorigen Verbindung erfolgt Zersetzung unter Bildung der entsprechenden Difenamide nach der allgemeinen Gleichung :

$$S\Theta^2\left\{\begin{array}{l}2\,C^6H^7N\\ 2\,C^nH^m\Theta\end{array}\right. = N^2\left\{\begin{array}{l}2\,C^nH^{m\prime\prime}\\ 2\,C^6H^5\end{array}\right. + 2\,H^2\Theta + S\Theta^2.$$

Diese Zersetzung erfolgt indessen bei dem Benzaldehyd viel weniger leicht als bei den anderen Aldehyden.

Auch die Valeralverbindung enthält die Base als neutrales Sulfit; sie zersetzt sich mit gröfserer Leichtigkeit als die Oenanthol- und die Benzoylverbindung. Ein Präparat, welches sich zwei Tage lang im Vacuum über Schwefelsäure

befunden hatte, war stark gefärbt, die Glocke war mit Schwefligsäuregas gefüllt und die Analyse ergab nur noch 12,1 pC. schweflige Säure, während die Formel :

$$SO^2, 2\,C^6H^7N, 2\,C^5H^{10}O$$

15,1 pC. verlangt.

Rosanilinsulfit und Aldehyde.

Wird Rosanilinhydrat mit wässeriger schwefliger Säure befeuchtet, so erscheint sogleich die prachtvoll grüne Farbe, welche die Rosanilinsalze characterisirt. Das Rosanilinsulfit löst sich in überschüssiger schwefliger Säure und bildet eine je nach der Concentration heller oder dunkler gelb bis braun gefärbte Lösung. Diese Lösung enthält das Rosanilin zum Theil als Trisulfit, welches ich nicht in fester Form erhalten konnte, zum Theil als *Leukanilinsalz*, gebildet nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Rosanilin}}{C^{20}H^{19}N^3} + SO^2 + 2\,H^2O = \underset{\text{Leukanilin.}}{C^{20}H^{21}N^3} + SH^2O^4$$

Die ersten Antheile des Rosanilinsalzes erleiden diese Umwandlung ziemlich rasch, aber die Beendigung der Reaction erfordert mehrere Stunden. Bei Mengen von 10 bis 20 Grm. habe ich bis zu 12 Stunden warten müssen, ehe die rothe Farbe der Lösung völlig geschwunden war.

Läfst man eine in solcher Weise mit Rosanilinhydrat oder Acetat bereitete Lösung einige Zeit kochen, so läfst das vorhandene Rosanilinpolysulfit seine überschüssige Säure entweichen und die Lösung färbt sich roth. Die Farbe ist indessen nicht das tiefe Dunkelroth der Rosanilinsalzlösungen; diese erscheint jedoch sogleich, wenn man der noch warmen Flüssigkeit einen Krystall von Kaliumchlorat oder etwas Bleisuperoxyd zusetzt; selbstverständlich wird hierdurch das Leukanilinsalz zu Rosanilinsalz oxydirt. Diese rasche und einfache Bildungsweise von Leukanilin und Rückbildung von

Rosanilin durch eine verdünnte warme Lösung von Kaliumchlorat kann vielleicht in denjenigen Fällen eine praktische Anwendung finden, wo man die rothe Farbe auf den zu färbenden Stoffen selbst hervorbringen will.

Das Rosanilinsulfit verbindet sich nicht direct mit den Aldehyden. Schüttelt man die rothe Lösung des krystallisirten neutralen Sulfits oder auch die nach obiger Weise bereitete leukanilinhaltige gelbe Lösung mit irgend einem flüssigen Aldehyd, so erhält man sogleich eine rothe Lösung, und diese Farbe verwandelt sich allmälig in ein je nach dem angewandten Aldehyd helleres oder dunkleres Violettblau. Auch bei dieser Reaction wird der Oenanthaldehyd besser als die übrigen Aldehyde, besonders wenn man die früher erwähnte Mischung von Oenanthol, Salzsäure und wenig Alkohol anwendet. Das Product dieser Reaction ist ein braunes Pulver, in einer fast ungefärbten Flüssigkeit suspendirt; es scheint dieses Pulver von den oben beschriebenen Producten der directen Einwirkung der Aldehyde auf Rosanilinsalze nicht verschieden zu sein. Die Aldehydsubstitute des Rosanilins erleiden durch wässerige schweflige Säure keinerlei Veränderung. Im weiteren Verfolg dieser Thatsache unterwarf ich käufliches Anilinblau der Einwirkung von schwefliger Säure, und auch hier konnte selbst nach 20stündiger Einwirkung und nachdem man mit der concentrirten Lösung von schwefliger Säure zum Kochen erhitzt hatte, durchaus keine Veränderung wahrgenommen werden. Das Anilinblau ist also in dieser Beziehung widerstandsfähiger als der Indigo, welcher unter wässeriger schwefliger Säure eine grünliche Farbe annimmt.

Aldehyde und Sulfite anderer Basen.

Das Toluidin verhält sich zu schwefliger Säure und Aldehyden gerade so wie das Anilin. Es wurde nur die Ver-

bindung von Toluidinsulfit mit Bittermandelöl analysirt. Die Formel ist :

$$SO^2, 2\,C^7H^9N, 2\,C^7H^6O.$$

SO^2 gefunden 12,9; berechnet 13,1 pC.

Die anderen organischen Basen, welche ich bis jetzt bezüglich ihres Verhaltens zu schwefliger Säure und Aldehyden geprüft habe, gaben abweichende Resultate. *Aethylanilin*, *Diäthylanilin* und *Chinolin* absorbiren gasförmige schweflige Säure und lösen sich dann in Wasser leicht auf; krystallisirte Sulfite konnten indessen nicht erhalten werden und weder die ätherische noch die wässerige Lösung gaben mit Oenanthol oder Benzaldehyd eine krystallisirte Verbindung. — Das *Coniin* bildet mit schwefliger Säure ein in glänzenden, anscheinend monoklinen Prismen krystallisirendes Salz, löslich in warmem Wasser und unlöslich in Aether. Eine Aldehydverbindung liefs sich nicht darstellen. Die Sulfite von Coniin und Aethylanilin scheinen sich zu den Aldehyden wie die freien Basen zu verhalten, nämlich Difenamide zu bilden. Dasselbe scheint bei dem *Toluylendiamin* stattzufinden. Immerhin möchte ich bezüglich dieser letzteren Base keinen definitiven Schlufs aus einem einzigen Versuche ziehen, zu welchem überdiefs nur wenig Substanz verwendet werden konnte.

Anilinsulfit und Acroleïn, Aceton u. s. w.

Das *Acroleïn* wirkt mit grofser Heftigkeit auf das Anilinsulfit ein, selbst dann, wenn man beide Substanzen vorher in Aether gelöst hatte. Erkältet man die verdünnten Lösungen vor der Mischung auf 0°, so entwickelt sich immer noch so viel Wärme, dafs der Aether ins Kochen geräth; hierbei setzt sich eine braune harzige Substanz an den Wänden des Gefäfses ab. Die Reaction ist weniger energisch, wenn man das Anilinsulfit in wässeriger Lösung anwendet, aber auch

in diesem Falle ist mir die Darstellung einer wohlkrystallisirten Verbindung nicht gelungen. Eine solche existirt indessen ohne Zweifel und man wird sie bei Anwendung gröfserer Acroleïnmengen und bei den nöthigen Vorsichtsmafsregeln ebensowohl erhalten, wie bei dem Acetaldehyd.

Das *Aceton* bildet mit dem Anilinsulfit eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, welche ich indessen bis jetzt noch nicht näher untersucht habe.

Phenol und *Campher* bilden mit dem Anilinsulfit keine Verbindung, mag man die ätherische oder wässerige Lösung anwenden. Es ist indessen bemerkenswerth, dafs das Phenol sich in grofser Menge in wässerigem Anilinsulfit auflöst.

Nach dem Vorhergehenden kennen wir also drei Arten von Verbindungen von Aldehyden mit Sulfiten :

1) Verbindungen der Aldehyde mit normalen Bisulfiten, von der allgemeinen Formel $C^nH^mO, SMHO^3$. Diefs sind die von Bertagnini näher untersuchten Verbindungen.

2) Verbindungen mit den s. g. wasserfreien Bisulfiten organischer Basen C^nH^mO, NX, SO^2.

3) Verbindungen mit neutralen wasserfreien Sulfiten $SO^2, 2\,C^nH^mO, 2\,NX$.

Das Wenige, was wir bis jetzt über diese Verbindungen wissen, und namentlich der Mangel von Analogieen, erlauben uns vorerst nicht, für diese Verbindungen s. g. rationale Formeln aufzustellen. So viel scheint indessen aus dem Character derselben hervorzugehen, dafs dieselben eher von dem Schwefel primitiv abzuleiten, und die Kohlenstoffderivate secundär als Nebenketten zu betrachten seien. Beziehen wir die vorhergehenden Verbindungen auf vieratomigen *) Schwefel ($S = 32$), so würden wir folgende Formeln erhalten :

---

*) Die Vieratomigkeit des Schwefels ist durch die Arbeiten von Oefele und von Cahours über die Verbindungen des Schwefels

für die Verbindungen $C^nH^mΘ$, $SMHΘ^3$ .... $S\begin{cases}(C^nH^{m-1}Θ)'\\(ΘM)'\\ΘH\\ΘH\end{cases}$

für die Verbindungen $SΘ^2\begin{cases}C^nH^mΘ\\NX\end{cases}$ ...... $S\begin{cases}(C^nH^{m-1}Θ)'\\(Θ.NXH)'\\Θ''\end{cases}$

für diejenigen $SΘ^2\begin{cases}2\,C^nH^mΘ\\2\,NX\end{cases}$ ...... $S\begin{cases}2\,(C^nH^{m-1}Θ)'\\2\,(Θ.NXH)'\end{cases}$.

Diese Formeln erlauben, in Ermangelung anderer, wenigstens die betreffenden Verbindungen auf den gleichen Typus zu beziehen. Ich hoffe, aus dem Studium der betreffenden

---

mit den Alkoholradicalen aufser Zweifel gesetzt. Hiermit scheint indessen der Schwefel noch nicht das Maximum der Sättigung erreicht zu haben. Wir kennen eine Reihe von Verbindungen, welche auf eine Sechsatomigkeit hindeuten, wie z. B. die Quecksilbersalze :

$$S\overset{''}{Hg}{}^3Θ^6;\ S\overset{''}{Hg}{}^2\overset{'}{Hg}{}^2Θ^6;\ S\overset{''}{Hg}{}^3Θ^5S;\ S\overset{''}{Hg}{}^3Θ^4S^2;\ S\overset{''}{Hg}{}^2Θ^4J^2,$$

die Verbindungen mit arseniger Säure :

$S\overset{'''}{As}{}^2Θ^6$ (Reich); $S^2\overset{'''}{As}{}^3HΘ''$ (Laurent) (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863, S. 280), die Mineralien :

Bronchantit	$S\overset{''}{Cu}{}^3Θ^6 + 2\,H^2Θ$	(Pisani)
Lyellit	$SCu^{2\frac{1}{2}}Ca^{\frac{1}{2}}Θ^6 + 3\,H^2Θ$	(Church)
Devillit	$S(CuCafe)^3Θ^6 + 3\,H^2Θ$	(Pisani),

so wie mehrere Verbindungen anderer Metalle. Es ist wohl zu beachten, dafs diese Salze sämmtlich polyatome Metalle enthalten, und dafs die Annahme einer theilweisen gegenseitigen Sättigung wohl eine andere Formulirung möglich macht. Diese Salze können also nur eine Sechsatomigkeit andeuten, aber sie beweisen dieselbe nicht. Das diesen Salzen entsprechende Hydrat $SH^6Θ^6$ existirt in dem Hydrat $SH^2Θ^4 + 2\,H^2Θ$, der stärksten Contraction der Mischungen von concentrirter Säure und Wasser. Hiervon ausgehend, haben wir die folgende Uebersicht über die Säuerungsstufen des Schwefels :

1) Sechsatomiger Schwefel ($S = 32$) :

$SH^6Θ^6$	$SH^4Θ^5$	$SH^2Θ^4$	$SΘ^2Cl^2$
Maximum der Contraction	Kryst. Hydrat, 1stes Anhydrid	engl. Schwefels., 2tes Anhydrid	Sulfurylchlorid
		$SH^2Θ^3S$	
		dithionige Säure	

Acetonderivate weitere Anhaltspunkte für eine allgemeinere Betrachtung ziehen zu können.

Schliefslich erwähne ich noch einer Bildungsweise der Difenamide, bei welcher ein unorganisches Anilid den Ausgangspunkt bildet. In einer Reihe von Untersuchungen über organische Borverbindungen, welche später in einer besonderen Abhandlung dargelegt werden sollen, ist es mir gelungen, ein Boranilid zu erhalten von der Formel

$$B^2\Theta^3, C^6H^7N = \left.\begin{matrix} NH.C^6H^5.B^2\Theta^2 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta.$$

Dieses setzt sich mit Aldehyden bei höherer Temperatur nach folgender Gleichung um :

$$2(B^2\Theta^3, C^6H^7N) + 2C^nH^m\Theta = N^2\left\{\begin{matrix} 2\,C^nH^m \\ 2\,C^6H^5 \end{matrix}\right. + 4BH\Theta^2.$$

$S H^2\Theta^4 + S H^2\Theta^4 - H^2\Theta = S^2H^2\Theta^7$ Nordh. Vitriolöl, Disulfurylsäure. } $S^2\Theta^5Cl^2$ Disulfurylchlorid, Chlorür von Rose

$S H^2\Theta^4 + S H^2\Theta^3 S - H^2\Theta = S^2H^2\Theta^6 S$ Thiodisulfurylsäure, Trithionsäure.

2) Vieratomiger Schwefel :

$SH^4\Theta^4$?	$SH^2\Theta^3$	$S\Theta Cl^2$
	schwefl. Säure, 1stes Anhydrid	Thionylchlorid

$SH^2\Theta^3 + 2SH^2\Theta^3 - 2H^2\Theta = S^3H^2\Theta^7$?

$S^3H^2\Theta^6S$ Tetrathionsäure

$SH^4\Theta^5 + SH^2\Theta^3 - H^2\Theta = S^2H^4\Theta^7$ — $S^2\Theta^3Cl^4$

$SH^2\Theta^4 + SH^2\Theta^3 - H^2\Theta = S^2H^2\Theta^6$ Dithionsäure. — Chlorür v. Millon

3) Diatomer Schwefel : $SH^2\Theta^2$?

$SH^2\Theta^2 + 4SH^2\Theta^2 - 4H^2\Theta = S^5H^2\Theta^6$ Pentathionsäure.

Diese Zusammenstellung führt zu einer Reihe neuer Reactionen, auf welche wir später zurückkommen werden.

Es entsteht das dem angewandten Aldehyd entsprechende Difenamid, welches durch Aether von der zugleich entstehenden Borsäure getrennt und dann in bekannter Weise weiter gereinigt wird.

Florenz, im April 1866.

Ueber die Oxydation von Cuminol und Cymol;

von *Buliginsky* und *Erlenmeyer.*

Die in den folgenden Zeilen zu beschreibenden Versuche wurden in der Absicht begonnen, einen Beitrag zur Aufklärung der sich widersprechenden Angaben zu liefern, welche von verschiedenen Chemikern über die Oxydationsproducte des Römisch-Kümmelöls gemacht worden sind. Da es uns leider nicht möglich ist, diese Arbeit gemeinschaftlich zum Abschlufs zu bringen, weil sich der eine von uns (Buliginsky) mit anderen Untersuchungen zu beschäftigen gezwungen ist, unsere bisher angestellten Versuche aber schon einige interessante Resultate geliefert haben, so wollen wir es nicht unterlassen, einen vorläufigen Bericht darüber zu geben.

Wir haben zunächst das Römisch-Kümmelöl durch saures schwefligsaures Natron in der bekannten Weise in seine beiden Bestandtheile getrennt und sowohl das Cuminol, als auch das Cymol, jedes für sich, einerseits der Einwirkung von Chromsäureoxydationsgemisch, andererseits der von Salpetersäure unterworfen.

1) *Oxydation des Cuminols durch Chromsäure.*

15 Grm. Cuminol wurden mit einem Gemisch von 70 Grm. saurem chromsaurem Kali, 93 Grm. Schwefelsäurehydrat und

140 Grm. Wasser in einem geräumigen Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr 15 Stunden lang gekocht. Es trat eine energische Reaction ein und wurde unter starkem Aufbrausen eine grofse Menge Kohlensäure entwickelt. Nachdem das Cuminöl verschwunden war, wurde, ohne das vollständige Aufhören der Kohlensäureentwickelung abzuwarten, die Flüssigkeit erkalten lassen. Aufser einem mehligen oben aufschwimmenden Pulver zeigten sich noch grüne halbgeschmolzene Klümpchen in der Flüssigkeit vertheilt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde abfiltrirt; der Filterinhalt wurde abgewaschen und in heifser Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung gekocht und filtrirt. Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure zu dem Filtrat bildete sich ein weifser Niederschlag, der zunächst mit Wasser von Chlorammonium und Salzsäure gereinigt und dann mit Alkohol ausgekocht und zu wiederholten Malen damit ausgewaschen wurde. Der so erhaltene Rückstand zeigte folgende Zusammensetzung. Als Mittel aus zwei Analysen wurde gefunden :

	Kohlenstoff	Wasserstoff
	59,26	4,20
Die Formel $C_8H_6O_4$ verlangt	57,83	3,61
„ $C_9H_8O_4$ „	60,00	4,44.

Das aus der Säure dargestellte und bei 120 bis 130° getrocknete Barytsalz lieferte 44,11 pC. Baryum. Der terephtalsaure Baryt enthält 45,51, der insolinsaure 43,49 pC. Baryum.

Diese Ergebnisse stimmen fast so nahe mit den Zahlen, welche die Insolinsäure, als mit denen, welche die Terephtalsäure verlangt. Wir konnten nun ein Gemenge von diesen beiden Säuren, wohl aber auch ein Gemenge von Terephtalsäure mit Cuminsäure (?) unter den Händen haben.

Die Substanz wurde daher wiederholt mit neuen Mengen von Alkohol ausgekocht und sowohl der Rückstand als auch die in Lösung gegangene Portion analysirt.

Der Rückstand gab :

	Kohlenstoff	Wasserstoff
	58,49	4,21
der gelöste Theil	58,88	4,16.

Es. wurde weiter versucht, die Zusammensetzung der Säure zu verändern, beziehungsweise eine Trennung zu bewirken, indem man das Barytsalz mit siedendem Alkohol behandelte. Das so ausgezogene Salz ergab 44,22 pC. Baryum.

Ferner wurde das Ammoniaksalz in zwei Fractionen mit Chlorbaryum gefällt.

Die erste Fraction lieferte	44,64 pC. Baryum.
Die zweite Fraction lieferte	44,96 pC. Baryum.

Jedenfalls sind die bei diesen Trennungsversuchen erhaltenen Resultate nicht der Art ausgefallen, dafs sie einen sicheren Schlufs auf die Natur der Gemengtheile gestatteten.

Wir haben dann weiter den beim Behandeln des ursprünglichen (durch Salzsäure aus dem Ammoniaksalz entstandenen) Niederschlags gewonnenen alkoholischen Auszug untersucht. Zunächst wurde der Alkohol verdampft und dann der trockene Rückstand mit Wasser der Destillation unterworfen, so lange das Destillat noch saure Reaction zeigte. Die Säure im Destillat war reine Cuminsäure. Die Säure im Rückstand wurde in Barytsalz verwandelt, und dieses ergab 43,79 pC. Baryum, welche die Gegenwart von nahezu reiner Insolinsäure voraussetzen lassen. Die Oxydationsflüssigkeit wurde nun mit öfter erneuten Quantitäten von Wasser der Destillation unterworfen, das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt. *Es zeigte sich nicht der leiseste Geruch von Essigsäure.*

2) *Oxydation des Cymols durch Chromsäure.*

13 Grm. Cymol wurden in gleicher Weise wie Cuminol mit einem Gemisch von 51 Grm. saurem chromsaurem Kali,

68 Grm. Schwefelsäurehydrat und 125 Grm. Wasser behandelt. Die Reaction ging sehr träge von Statten und nach 24 stündigem Kochen, das unter öfterem heftigem Stofsen erfolgte, war noch nicht alles Cymol verschwunden.

Es hatte sich nur eine mehlige Ablagerung und keine halbgeschmolzene Masse gebildet. Die pulverige Säure wurde ganz in derselben Weise wie die von dem Cuminol herrührende behandelt. Der nach der ersten Behandlung mit Alkohol gebliebene Rückstand zeigte folgende Zusammensetzung :

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Gefunden	58,04	4,02
$C_8H_6O_4$ verlangt	57,83	3,61.

Das Barytsalz ergab 45,31 pC. Baryum, während terephtalsaurer Baryt verlangt 45,51 pC. Baryum.

Der in die alkoholische Lösung übergegangene Theil wurde nach Verjagen des Alkohols mit Wasser destillirt. Im Destillat befand sich nur eine sehr kleine Menge Cuminsäure (von noch beigemengtem Cuminol herrührend) vom Schmelzpunkt 117°. Das Silbersalz ergab 39,15 pC. Silber, das cuminsaure Silber enthält 39,85 pC. Der Rückstand wurde in Barytsalz verwandelt und dieses ergab 45,33 pC. Baryum.

Die Oxydationsflüssigkeit wurde wie die von Cuminol der Destillation unterworfen und ergab *eine bedeutende Quantität Essigsäure.* Das Silbersalz lieferte 64,64 pC. Silber, essigsaures Silber verlangt 64,67 pC.

3) *Oxydation des Cuminols durch Salpetersäure.*

Cuminol wurde mit Salpetersäure von 1,2, 1,3 und 1,4 spec. Gew. behandelt. Am leichtesten und raschesten verlief die Reaction mit der Säure von 1,4 spec. Gew. Beim Erhitzen im Wasserbad geht die Oxydation ganz ruhig von

Statten und es bildet sich dabei auch die gröfste Menge der in Alkohol schwer löslichen Säure. Bei den drei Versuchen bildete sich aber neben dieser immer Cuminsäure und Nitrocuminsäure.

Die in Alkohol schwer lösliche Säure von den drei Proben wurde zusammen genommen und in Barytsalz verwandelt. Es wurden sogleich 45,13 pC. Baryum erhalten.

Bei keinem der drei Oxydationsversuche wurde Oxalsäure neben den genannten Säuren gefunden.

4) *Oxydation des Cymols durch Salpetersäure.*

Cymol oxydirt sich am leichtesten, ohne Nitrocymol in erheblicher Menge zu bilden, wenn man es mit einer Säure von 1,1 spec. Gew. 24 Stunden lang mit aufsteigendem Kühler kocht. Die hierbei erhaltene Säure löste sich vollständig in kochendem Wasser auf; es war von kohlenstoffreicheren Säuren wahrscheinlich nur Toluylsäure und Nitrotoluylsäure gebildet worden, wie diefs schon Noad gefunden hat. Aufserdem bestätigte sich auch die Angabe von Noad, *dafs bei der Oxydation des Cymols mit Salpetersäure Oxalsäure gebildet wird.* Terephtalsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

So mangelhaft diese Versuche auch sein mögen, so scheinen uns deren Resultate doch schon geeignet, einige Fingerzeige zu geben, wie man weiter experimentiren mufs, um die Frage, ob aus Römisch-Kümmelöl durch Oxydation eine Säure von der Zusammensetzung $C_9H_8O_4$ entstehen kann, endgültig zu entscheiden.

Jedenfalls läfst sich mit ziemlicher Sicherheit behaupten, dafs der eine Bestandtheil des genannten Oels, *das Cymol, weder mit Chromsäure noch mit Salpetersäure eine solche Säure liefern wird,* da ihm 2 Atome Kohlenstoff zu gleicher Zeit entzogen werden. Wohl aber ist es *möglich,*

dafs der andere Bestandtheil, das Cuminol, eine Säure von der angegebenen Formel bilden kann, da bei dessen Oxydation durch die genannten Mineralsäuren die Kohlenstoffatome einzeln abgelöst zu werden scheinen; die Chromsäure wird aber das günstigere Oxydationsmittel sein. Es dünkt uns sehr unwahrscheinlich, dafs das Product der Oxydation des Cuminols durch Chromsäure, welches wir untersucht haben, aus Terephtalsäure und *Cuminsäure* bestanden hat, da sich ein solches Gemenge mit derselben Leichtigkeit wie das von der Oxydation durch Salpetersäure herrührende in seine Componenten hätte müssen zerlegen lassen.

Der eine von uns (Erlenmeyer) behält sich vor, die mitgetheilten Resultate zu vervollständigen.

Ueber die Einwirkung einiger Oxydulsalze auf verschiedene Gase;

von *M. Berthelot**).

Ich halte es für nützlich, die von mir hierüber gemachten Beobachtungen zusammenzustellen.

1) Ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbirt unmittelbar Sauerstoff, Kohlenoxyd, Acetylen, Aethylen, Allylen, Propylen (schwach); aber sie wirkt nicht *unmittelbar* auf das Stickoxyd.

2) Das schwefelsaure Eisenoxydul, in einem Gemische von Ammoniak und Chlorammonium gelöst, absorbirt bekanntlich Sauerstoff und Stickoxyd rasch. Ich habe mich davon überzeugt, dafs es keine besondere Wirkung auf Acetylen, Allylen, Aethylen, Propylen oder Kohlenoxyd ausübt.

---

*) Bulletin de la société chimique, 1866, V, 198.

3) Das schwefelsaure Chromoxydul endlich, in demselben Gemische gelöst, absorbirt Sauerstoff, Stickoxyd, Acetylen und Allylen, aber es wirkt auf Kohlenoxyd, Aethylen und Propylen nicht ein.

Kynurensaurer Baryt.

In dem CVIII. Bd. dieser Annalen, S. 354 habe ich erwähnt, dafs der kynurensaure Baryt in seiner Lösung durch eingeleitete Kohlensäure, unter Ausscheidung der Säure, zersetzt werde.

In ihren so eben erschienenen „Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus" widersprechen die Herren Prof. Dr. G. Meifsner und Shepard dieser Angabe; sie fanden : „dafs die Kynurensäure den kohlensauren Baryt beim Kochen zersetze und aus der neutral, nicht alkalisch reagirenden Lösung des reinen kynurensauren Baryts durch Kohlensäure nichts abgeschieden werde."

Um eine irrige Angabe, wenn sie wirklich vorlag, durch meine Note, deren Gegenstand die Untersuchung der Eigenschaften des kynurensauren Baryts nicht gewesen ist, nicht fortbestehen zu lassen, habe ich den Versuch mit Baryt und derselben Kynurensäure, die ich damals in Händen hatte, wiederholt, und ich kann jetzt die Angabe der Herren Meifsner und Shepard bestätigen. Die Kynurensäure bildet mit dem Baryt ein neutral reagirendes Salz, welches durch Einleiten von Kohlensäure nicht zersetzt wird. Der Grund des Irrthums lag darin, dafs sich die Kynurensäure in der Kälte nur in einer sehr stark alkalischen Flüssigkeit klar löst, und dafs beim Einleiten von Kohlensäure neben kohlensaurem Baryt ein neutral reagirendes kynurensaures

Barytsalz in dicken Flocken, welche aus feinen, der Kynurensäure sehr ähnlichen Nadeln bestehen, ausgefällt wird, so zwar, dafs die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Säuren einen, dem Gewichte der aufgelösten Kynurensäure nach sehr geringen Niederschlag von Kynurensäure absetzt.

Erhitzt man aber nach dem Einleiten der Kohlensäure die Flüssigkeit mit dem Niederschlag zum Sieden, so scheiden sich beim Erkalten des Filtrats eine Menge Krystalle in sternförmig vereinigten Nadeln dieses in kaltem Wasser sehr schwerlöslichen, neutral reagirenden Salzes ab und im Rückstand bleibt keine Kynurensäure mehr. Das Verhalten der Kynurensäure ist in dieser Beziehung dem der Harnsäure ähnlich; wahrscheinlich bildet sie wie diese zwei Reihen von Salzen. *J. v. L.*

Trennung von Kupfer und Palladium.

Das zuverlässigste Verfahren, beide Metalle quantitativ zu trennen, besteht darin, dafs man das Kupfer als weifses Rhodanür fällt. Die kupferhaltige Palladiumchlorürlösung wird durch Einleiten des Gases mit schwefliger Säure gesättigt und das Kupfer dann durch Rhodankalium gefällt. — Die Fällung des Palladiums durch Cyanquecksilber ist nicht genau. *W.*

Berichtigung.

Die Bd. CXXXVI, S. 256 dieser Annalen angegebene Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak durch übermangansaures Kali ist schon längst einerseits von Schönbein, andererseits von Cloëz und Guignet beobachtet worden. *W.*

Ausgegeben den 17. October 1866.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXL. Bandes zweites Heft.

Ueber Rhoeadin;

von *O. Hesse.*

In allen Theilen des Papaver Rhoeas L. findet sich ein eingenthümliches Alkaloïd vor, für welches ich seiner Zeit *) die Bezeichnung Rhoeadin in Vorschlag brachte. Behufs seiner Gewinnung extrahire ich die zerkleinerte Pflanze mit warmem Wasser, bringe die Lösung bei gelinder Temperatur auf ein geringes Volumen, übersättige das schwach saure Extract mit Sodalösung und schüttele es wiederholt mit Aether, bis derselbe kein Alkaloïd mehr aufnimmt. Aus dem Aether wird alsdann das Rhoeadin durch Schütteln mit einer wässerigen Lösung von Natronbitartrat an dieselbe übergeführt, welche sich hierbei zwar gelb färbt, aber nicht nachtheilig auf das Rhoeadin einwirkt. Die vom Aether getrennte Lösung giebt mit Ammoniak einen grauweifsen, amorphen, voluminösen Niederschlag, der bald dicht und krystallinisch wird. Man sammelt den Niederschlag, wascht ihn mit kaltem Wasser aus und kocht ihn, nachdem er getrocknet worden ist, mit Alkohol aus, wodurch aufser färbenden Substanzen ein Alkaloïd entfernt wird, das nur in geringer Menge in dem Papaver vor-

*) Diese Annalen Supplementbd. IV, 50.

kommt und seinen Eigenschaften nach nichts anderes als Thebaïn zu sein scheint.

Das Rhoeadin bleibt bei dieser Operation zum gröfsten Theile ungelöst zurück. Um es rein zu erhalten genügt es, den Rückstand in Essigsäure zu lösen und mit Thierkohle zu behandeln, wobei eine vollkommen farblose Lösung erzielt wird, die auf Zusatz von Ammoniak einen weifsen voluminösen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag liefert. In gröfseren Krystallen wird das Alkaloïd erhalten, wenn man die essigsaure Lösung in heifsen, durch Ammoniak alkalisch gemachten Alkohol einträgt.

Das Rhoeadin bildet kleine weifse Prismen, welche fast unlöslich in Aether, Benzin, Chloroform, Alkohol, Wasser, Ammoniak, Sodalösung und Kalkwasser sind. Die Bestimmung der Löslichkeit in Aether ergab, dafs bei 18° C. 1280 Theile Aether nöthig seien, um einen Theil des Alkaloïdes zu lösen. Seine alkoholische Lösung bläut kaum rothes Lackmuspapier. Es ist, wie auch seine Auflösungen in Säuren, geschmacklos und nicht giftig.

Das Alkaloïd enthält kein Krystallwasser. Bei 232° C. schmilzt es und bräunt sich, während ein Theil sublimirt. Besonders leicht sublimirt es in einem Gas- (Kohlensäure-) Strom und wird so in langen weifsen Prismen mit unveränderten Eigenschaften erhalten. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es anfänglich und verbrennt leicht, ohne einen Rückstand zu lassen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,237 Grm. gaben 0,5745 CO_2 und 0,1185 HO.

II. 0,234 „ „ 0,5625 „ „ 0,1175 „

III. 0,2015 „ „ 0,485 „ „ 0,099 „

0,151 „ „ mit Natronkalk verbrannt 0,005474 N.

Somit ergiebt sich aus diesen Daten die Formel $C_{42}H_{21}NO_{12}$, welche

	verlangt		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{42}	252	65,79	66,11	65,56	65,64
H_{21}	21	5,48	5,55	5,57	5,45
N	14	3,65	—	—	3,62
O_{12}	96	25,08	—	—	—
	383	100,00.			

Das Rhoeadin löst sich wohl in Säuren auf, aber es ist nicht fähig dieselben zu neutralisiren und mit ihnen auf längere Zeit in Verbindung zu sein, ohne sich zu verändern. Besonders energisch wirken Salz- und Schwefelsäure auf dasselbe ein, welche bei mäfsiger Concentration das Alkaloïd mit purpurrother Farbe lösen, während man mit sehr verdünnten Säuren, namentlich wenn man einen Ueberschufs derselben nach Möglichkeit vermeidet, farblose Auflösungen des Alkaloïdes erhält. Weniger heftig als Salzsäure wirkt Weinsäure und am Schwächsten von allen in Anwendung gebrachten Säuren die Essigsäure, die in der Kälte kaum eine Veränderung der Base bewirkt, doch in der Wärme gleichfalls zersetzend auftritt.

Die purpurne Färbung verschwindet auf Zusatz von Alkalien, Säuren stellen die ursprüngliche Färbung wieder her. Das Färbungsvermögen der fraglichen Substanz ist ganz aufserordentlich grofs, denn ein Theil durch Säuren zersetzten Alkaloïdes färbt 10000 Theile schwach angesäuertes Wasser purpurroth, 200000 Theile intensiv rosa und 800000 Theile Wasser noch deutlich roth. Beachtet man ferner, dafs sich bei der erwähnten Zersetzung nur etwa 5 pC. färbender Substanz bilden, so ergiebt sich bei Annahme dieser Zahl, dafs ein Theil der Substanz fähig ist, 16 Millionen Theile Wasser deutlich roth zu färben.

Diese im hohen Grade empfindliche Reaction gestattet uns, das Rhoeadin nicht nur in allen Theilen des Papaver Rhoeas nachzuweisen, sondern sich auch von seinem Vorkommen in den reifen Samenkapseln des Papaver somniferum und in dem aus dem Milchsafte desselben Papavers bereiteten Präparat, dem Opium, zu überzeugen. Die Prüfung des Opiums auf einen Gehalt an Rhoeadin kann wie folgt geschehen : Man stellt sich einen wässerigen Auszug des Opiums dar, vermischt denselben mit Sodalösung oder Kalkmilch, bis kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt von dem Niederschlag ab und schüttelt das klare Filtrat mit Aether, der seinerseits mit verdünnter Schwefelsäure behandelt das Rhoeadin sammt einigen anderen Substanzen an die Säure abgiebt. Die saure Lösung nimmt alsbald die characteristische Färbung an, namentlich wenn man die Lösung erwärmt. Ein Theil des Rhoeadins befindet sich übrigens in dem Soda- oder Kalkniederschlag und läfst sich darin in gleicher Weise wie in der Lösung nachweisen. Nach der Intensität der Farbe zu urtheilen, die jene saure Lösung annimmt, kann der Gehalt des Opiums an Rhoeadin nur unbedeutend sein, so dafs ich es ganz erklärlich finde, wenn mir die Darstellung des Rhoeadins in Substanz aus dem Opium nicht gelingen wollte. Diese Färbung hat übrigens schon Merck vor langer Zeit bemerkt, ohne dafs es ihm möglich gewesen wäre, die wirksame Substanz darzustellen, denn das *Porphyroxin*, wie es Merck in den Handel bringt, enthält weniger als ein Procent Rhoeadin, das ich ebenfalls nicht in Substanz aus besagtem Präparate darstellen konnte.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Rhoeadin unter Zersetzung, erstere Säure mit olivengrüner, letztere mit gelber Farbe.

Die farblose Lösung des Alkaloïdes in verdünnter Salzsäure giebt mit einigen säureartigen Substanzen Abscheidung

von Salzen, und zwar bildet sich : *gerbsaures Rhoeadin* auf Zusatz von Gerbsäurelösung als ein weifser amorpher Niederschlag; *chlorwasserstoffsaures Rhoeadin-Quecksilberchlorid* in concentrirter Lösung durch Vermischen mit Quecksilberchlorid als ein weifser Niederschlag, der sich in Wasser leicht löst.

Jodwasserstoffsaures Rhoeadin-Quecksilberjodid auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodid als ein blafsgelber, in verdünnten Säuren vollkommen unlöslicher Niederschlag.

Chlorwasserstoffsaures Rhoeadin-Goldchlorid als ein gelber flockiger Niederschlag, schwerlöslich in Säuren; schmilzt beim Erhitzen zu einem rothen Harz.

Chlorwasserstoffsaures Rhoeadin-Platinchlorid auf Zusatz von Platinsolution als ein gelber amorpher, in Wasser und Säuren ziemlich leicht löslicher Niederschlag. Das Salz enthält Wasser (Krystallwasser?), das im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur nicht entweicht, wohl aber bei 110°.

0,1838 Grm. Substanz gaben bei 110° C. 0,0049 HO ab, ferner beim Verbrennen 0,0299 Pt.

	$C_{42}H_{21}NO_{12}$, HCl + $PtCl_2$ + 2 HO	Versuch
Pt	16,25	16,26
2 HO	2,96	2,66.

Rhoeagenin.

Kommt das Rhoeadin mit starken Säuren, namentlich mit Mineralsäuren in Berührung, so erleidet es in einer mehr oder weniger kurzen Zeit eine auffallende Zersetzung, indem sich die Lösung prachtvoll purpurroth färbt. Bei einem quantitativ ausgeführten Versuche wurden von 0,796 Grm. Rhöadin 0,7645 Grm. = 96,04 pC. Zersetzungsproducte als Niederschlag (durch Ammoniak erzeugt) wiedergewonnen. Der Verlust beträgt demnach 3,96 pC., welcher zum Theil durch geringe Mengen der im Filtrat und Waschwasser ge-

lösten Substanz, so wie durch Kohlensäure gedeckt wird, die sich immer beim anhaltenden Kochen der purpurrothen Lösung bildet. Diese färbende Substanz läfst sich nun durch successive Behandlung der Lösung mit Thierkohle entfernen, so dafs die resultirende Salzlösung vollkommen farblos erscheint.

In solchem Zustande enthält die Lösung das Salz eines neuen Alkaloïdes, das ich Rhoeagenin nenne. Durch Ammoniak wird es aus der Lösung abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt.

Es erscheint in kleinen weifsen Prismen, die sich in Aether, Alkohol, Wasser und Ammoniak nur spärlich lösen, sich dagegen leicht in Säuren lösen und diese in keiner Weise färben, mit Ausnahme der concentrirten Salpetersäure, welche das Rhoeagenin mit gelber Farbe unter Zersetzung löst. Seine alkoholische Lösung färbt rothes Lackmuspapier blau. Es ist wie die Muttersubstanz geschmacklos; doch besitzen seine Verbindungen mit Säuren, z. B. Schwefelsäure, einen bitteren Geschmack.

Bei 223° C. schmilzt das Rhoeagenin zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich aber bald bräunt und zersetzt. Es ist nicht fähig zu sublimiren, durch welche Eigenschaft es sich wesentlich vom Rhoeadin unterscheidet. Wird es auf einem Platinblech erhitzt, so schmilzt es und verbrennt endlich vollständig mit leuchtender Flamme.

Wie das Rhoeadin, so enthält auch das Rhoeagenin kein Krystallwasser. Die Analyse des bei 100° getrockneten Alkaloïdes gab folgendes Resultat :

0,200 Grm. Substanz gaben 0,4805 CO_2 und 0,098 HO.

0,1945 Grm. Substanz mit Natronkalk 0,007334 N; demnach die Formel $C_{42}H_{21}NO_{12}$.

	Theorie	Versuch
C_{42}	65,79	65,52
H_{21}	5,48	5,44
N	3,65	3,77
O_{12}	25,08	—
	100,00.	

Das Rhoeagenin besitzt den Character einer starken Basis und neutralisirt die gewöhnlicheren Säuren vollständig.

Schwefelsaures Rhoeagenin. — Man erhält es durch Sättigen des freien Alkaloïdes mit Schwefelsäure, indem man den etwaigen Ueberschufs an Säure in der Kälte durch Barytcarbonat wegnimmt. Die filtrirte Lösung wird in gelinder Wärme concentrirt, von dem in geringer Menge abgeschiedenen Alkaloïd *) abfiltrirt und die Lösung der spontanen Verdunstung überlassen, wobei endlich ein farbloser firnifsartiger Rückstand bleibt, der vollkommen ausgetrocknet ein krystallinisches Aussehen annimmt, ohne jedoch krystallinisch zu sein, indem diese Erscheinung durch zahlreiche kleine Risse bedingt ist. Das Sulfat löst sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, reagirt vollkommen neutral und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Chromsaures Rhoeagenin. — Die Sulfatlösung giebt mit Kalidichromatlösung einen schön gelben Niederschlag, der sich in Wasser schwer löst.

Chlorquecksilbersaures Rhoeagenin ist ein weifser amorpher Niederschlag, leicht löslich in Wasser und Säuren.

Jodquecksilbersaures Rhoeagenin wird als ein blafsgelber Niederschlag erhalten, fast unlöslich in verdünnten Mineralsäuren.

---

*) Die Abscheidung des Alkaloïdes ist durch das Entweichen von Kohlensäure bedingt, die bei der Wirkung von Schwefelsäure und Rhoeageninsulfat auf kohlensauren Baryt in die Lösung übergegangen ist.

Chlorgoldsaures Rhoeagenin stellt ein gelbes amorphes Pulver dar, unlöslich in verdünnten Säuren.

Chlorplatinsaures Rhoeagenin : ein gelber Niederschlag, den man auf Vermischen der salzsauren Lösung des Alkaloïdes mit Platinsolution erhält. Das amorphe Salz löst sich in Wasser und in Salzsäure in erheblicher Menge.

0,0669 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,011 Pt.

	$C_{42}H_{21}NO_{12}$, HCl + $PtCl_2$ verlangt	Versuch ergab
Pt	16,73	16,44.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dafs bei der Einwirkung der Säuren auf Rhoeadin nur eine Umlagerung der Molecule statt hat, so zwar, dafs sich aus dem schwachen Alkaloïde im Wesentlichen ein stärkeres Alkaloïd bildet. Als Nebenproduct tritt das rothfärbende Alkaloïd auf, das zu dem in mehreren Mohngewächsen gefundenen Cholerythrin in naher Beziehung stehen und sich vielleicht von demselben durch die Atomengruppe der Milchsäure unterscheiden dürfte, denn wir haben :

$$\underset{\text{Rhoeadin}}{C_{42}H_{21}NO_{12}} + 2\,HO = \underset{\text{Cholerythrin Sanguinarin.}}{C_{36}H_{17}NO_8} + \underset{\text{Milchsäure}}{C_6H_6O_6}$$

Diese Annahme findet ihre Stütze darin, dafs sich bei einer gewissen Behandlung aus dem Opiumextracte Milchsäure gewinnen läfst (T. und H. Smith).

Aber auch mit dem nicht giftigen Papaverin von Merck könnte es verwandt sein, indem es sich von demselben nur durch die Elemente der Kohlensäure unterscheidet :

$$\underset{\text{Rhoeadin}}{C_{42}H_{21}NO_{12}} = \underset{\text{Papaverin}}{C_{40}H_{21}NO_8} + C_2O_4,$$

so dafs ich eine Verwandlung des Rhoeadins in das Papaverin bei einer geeigneten Behandlung für wahrscheinlich halte. Dafs beim anhaltenden Kochen des Rhoeadins mit Schwefel-

säure etwas Kohlensäure entsteht, ist weiter oben schon hervorgehoben worden.

Indem ich hiermit meine Untersuchungen über Rhoeadin vorerst schliefse, kann ich nicht umhin noch hervorzuheben, dafs durch das Rhoeadin eine gewisse Lücke in der Reihe der Opiumalkaloïde ausgefüllt wird, welche Reihe sich jetzt folgendermafsen gestaltet :

Morphin	$C_{34}H_{19}NO_6$
Codeïn	$C_{36}H_{21}NO_6$
Thebaïn	$C_{38}H_{21}NO_6$
Papaverin	$C_{40}H_{21}NO_8$
Rhoeadin	$C_{42}H_{21}NO_{12}$
Narcotin	$C_{44}H_{23}NO_{14}$
Narceïn	$C_{46}H_{29}NO_{18}$.

Untersuchungen über die Tantal-Verbindungen;

von *C. Marignac* *).

Da frühere Untersuchungen über die Niob-Verbindungen mich dazu geführt hatten, der Niobsäure die Formel Nb_2O_5 beizulegen, und da sie mir ergeben hatten, dafs diese Säure und die Tantalsäure in dem Mineralreiche stets zusammen vorkommen und sich gegenseitig ohne Aenderung der Krystallform ersetzen, mufste ich die Untersuchung der hauptsächlichsten Verbindungen des Tantals wieder aufnehmen, um für dieses Metall die Angemessenheit einer ähnlichen Abän-

*) Compt. rend. LXIII, 85.

derung in der Annahme des Atomgewichtes nachzuweisen, wie ich sie für das Niobium vorgeschlagen hatte.

Ich mufste zunächst die Bestimmung des Atomgewichtes dieses Metalls wieder aufnehmen. Die von H. Rose ausgeführten Analysen des Chlortantals würden, bei Annahme der Formel $TaCl_5$, dieses Atomgewicht zu 172 ergeben ($H = 1$; $O = 16$); aber es war wahrscheinlich, dafs diese Analysen — ausgeführt mit einem ohne Zweifel Chlorniobium enthaltenden Producte, da man früher die Anwesenheit der Niobsäure in den Tantaliten nicht kannte — eine zu kleine Zahl ergeben hatten. Die zahlreichen Analysen der Fluortantalverbindungen des Kaliums und des Ammoniums, welche ich ausgeführt habe, lassen mich in der That das Atomgewicht des Tantals = 182 annehmen.

Diese neuen Bestimmungen der Atomgewichte des Niobiums und des Tantals geben, wenn man sie mit den Atomgewichten von zwei auch unter sich eine grofse Analogie zeigenden Metallen, nämlich dem Molybdän und dem Wolfram, vergleicht, ein neues und bemerkenswerthes Beispiel für den Parallelismus zwischen verschiedenen Reihen unzerlegbarer, natürliche Familien bildender Körper ab, auf welchen Dumas aufmerksam gemacht hat. Es sind nämlich nach den Bestimmungen des Letzteren die Atomgewichte:

Molybdän 96 Wolfram 184,

und nach den meinigen:

Niob 94 Tantal 182.

Die von mir jetzt für die Tantalsäure angenommene Constitution führt zu sehr einfachen Formeln für zwei Verbindungen, welche früher sehr complicirte Zusammensetzungen zu ergeben schienen. Das braune Tantaloxyd, welches Berzelius durch Glühen der Tantalsäure im Kohletiegel erhielt, ist ein Oxyd TaO_2. Eine entsprechende Zusammensetzung

TaS_2 ergiebt, nach den übereinstimmenden Analysen von Berzelius, H. Rose und Hermann, das Schwefeltantal.

Die Tantalsäure scheint zwei verschiedene Modificationen bilden zu können, ähnlich wie die Zinnsäure und die Antimonsäure nach Fremy's Untersuchungen. Es gehören nämlich die am Besten bestimmten Salze dieser Säure zwei Reihen an, welche unter sich keine einfachen Verhältnisse in der Zusammensetzung zeigen und sich nicht leicht in einander umwandeln, aufser bei dem Schmelzen mit Alkalien.

Die erste Reihe entspricht der allgemeinen Formel MO, Ta_2O_5. Sie umfafst die natürlich vorkommenden Tantalite und die unlöslichen Verbindungen, welche man durch Glühen der Tantalsäure mit kohlensauren Alkalien erhält, wenn die letzteren in ungenügender Menge anwesend sind, oder nicht so stark oder so lange geglüht wurde, dafs ein vollkommen unlösliches Product entstand.

In die zweite Röhre gehören die sehr gut krystallisirten tantalsauren Salze von Kali und Natron, welche man durch Schmelzen der Tantalsäure mit überschüssigem ätzendem oder kohlensaurem Alkali bei sehr hoher Temperatur erhält. Die Formeln dieser Salze sind :

$$4\,K_2O,\ 3\,Ta_2O_5,\ 16\,H_2O \quad \text{und} \quad 4\,Na_2O,\ 2\,Ta_2O_5,\ 24\,H_2O.$$

Das erstere Salz giebt schöne Krystalle, die mit denen des entsprechend zusammengesetzten niobsauren Kali's vollkommen isomorph sind. — Diese beiden Salze waren bereits von H. Rose dargestellt worden, und die von ihm bei der Analyse derselben erhaltenen Resultate stimmen viel besser mit den von mir ihnen beigelegten Formeln, als mit den von Rose für sie angenommenen.

Das Fluortantal bildet mit basischen Fluormetallen Doppelsalze, welche fast alle das Verhältnifs der Fluorgehalte der beiden Bestandtheile wie 5 zu 2 ergeben. Die Constanz

dieses Verhältnisses läfst keinen Zweifel darüber, dafs dem Fluortantal die Formel $TaFl_5$ zukommt.

Mit Ausnahme der Fluortantal-Doppelsalze von Kalium, Natrium und Ammonium sind die von mir dargestellten derartigen Verbindungen so löslich und selbst zerfliefslich, dafs ihre Krystallformen nicht bestimmt werden können.

Die im Allgemeinen zwischen den Verbindungen des Niobs und denen des Tantals bestehende Analogie hört bei den Fluorverbindungen auf, sich zu zeigen; denn es scheint nicht, dafs Fluoroxytantal-Verbindungen existiren. Eine Uebereinstimmung zwischen diesen beiden Gruppen von Fluorverbindungen ist nur in Einem Punkte nachgewiesen : durch die Existenz eines mit dem Fluortantalkalium isomorphen Fluorniobkaliums.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Propionsäure;

von *H. L. Buff.*

In der Essigsäure, $H_3C-CO-OH$, ist nur ein Atom Kohlenstoff direct mit Wasserstoff verbunden, und es kann daher in derselben nur in einer Weise Substitution von Haloïd gegen Wasserstoff im Radicale erfolgen. Anders verhält es sich jedoch bei den höheren Gliedern der Ameisensäurereihe, indem dieselben mehrere Kohlenstoffatome in directer Verbindung mit Wasserstoff enthalten, und in denselben könnte Haloïd in verschiedener Weise für Wasserstoff eintreten. So erscheint es fraglich, ob in der Propionsäure, $H_3C-CH_2-CO_2H$, bei der Einwirkung von Brom Substitution von einem Atome

Wasserstoff durch ein Atom Brom in dem Reste CH_3 oder in dem Radicale CH_2 erfolge.

Offenbar ist der Entscheidung dieser Frage eine allgemeinere Bedeutung beizulegen, indem wohl anzunehmen sein dürfte, dafs die Einwirkung der Haloïde auf die Glieder der normalen homologen Säurereihe, zu der die Propionsäure gehört, in einer analogen Weise wie bei dieser erfolgen wird.

Tritt in der Propionsäure Substitution in der positivsten Gruppe der Verbindung, in CH_3 ein, so dürfte anzunehmen sein, dafs bei allen Säuren, welche nach der Formel CH_3-(CH_2)-CO_2H zusammengesetzt sind, die Substitution ebenfalls in der Gruppe CH_3 erfolgt. Wird jedoch Wasserstoff in der Propionsäure in der Gruppe CH_2 durch ein Atom eines negativen Elementes substituirt, so erscheint es wahrscheinlich, dafs bei den höheren Gliedern der Ameisensäurereihe ebenfalls der Eintritt des ersten Haloïdatomes bei demjenigen Kohlenstoffatome, welches den Kohlensäurerest CO-OH mit den übrigen Bestandtheilen der betreffenden Säure verbindet, stattfindet.

Die fetten Säuren lassen sich als Combinationen von Kohlensäureresten und den Resten von Kohlenwasserstoffen betrachten; wird in den letzteren Wasserstoff durch Halogen ersetzt, so gehen sie in Haloïdätherreste über und diese vertauschen in der Regel das Haloïd leicht gegen den Wasserrest, OH, wodurch Säuren entstehen, welche die Vereinigung von Alkoholresten und Kohlensäureresten darstellen.

Aus Monohaloïdessigsäure kann nur eine Alkoholsäure, die Glycolsäure, entstehen, wenn die Wasserstoffatome im Radicale CH_3 nämlich gleichwerthig sind. Die verschiedenen Brompropionsäuren, welche aus der Propionsäure entstehen könnten, würden Veranlassung zur Bildung zweier verschiedener Alkoholsäuren geben.

Aus Brompropionsäure $BrH_2C-CH_2-CO_2H$ würde eine Alkoholsäure $HO-CH_2-CH_2-CO_2H$ entstehen, während sich aus $H_3C-CHBr-CO_2H$ eine Säure $CH_3-CH(OH)-CO_2H$ bilden würde.

Wie später gezeigt werden soll, ist die eine dieser Alkoholsäuren die Fleischmilchsäure, während die andere Gährungsmilchsäure ist, und es läfst sich daher, wenn festgestellt ist, welche Milchsäure aus der Propionsäure durch Brompropionsäure entsteht, entscheiden, bei welchem Kohlenstoffatome in der Propionsäure Substitution von Brom für Wasserstoff erfolgt.

Schon im Jahre 1861 haben C. Friedel und V. Machuca *) Propionsäure durch Brompropionsäure in Milchsäure übergeführt, und zwar um darzuthun, dafs die aus Buttersäure durch Brombuttersäure entstehende Hydryloxydbuttersäure der wahren Milchsäure homolog sei. Aber die Versuche dieser Chemiker haben keine brauchbaren Resultate geliefert, indem nach den Angaben derselben das Zinksalz der aus Propionsäure gewonnenen Milchsäure den Wassergehalt des Salzes der gewöhnlichen Milchsäure zeigte, während sowohl das Kalksalz als auch das Kupfersalz den Wassergehalt der entsprechenden fleischmilchsauren Salze ergab.

Eine von mir ausgeführte Wiederholung dieser Versuche hat ergeben, dafs aus der Brompropionsäure gewöhnliche Milchsäure entsteht.

Zur Darstellung der Brompropionsäure wurde ein Aequivalent Propionsäure, aus Cyanäthyl, mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser gemischt mit zwei Aequivalenten Brom mehrere Tage in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt. Das Product der Einwirkung wurde der fractionirten Destillation unterworfen, und die Portion, welche oberhalb 180°

---

*) Diese Annalen CXX, 285.

überdestillirte, mit Wasser und Silberoxyd gekocht, die Flüssigkeit von dem gebildeten Bromsilber abfiltrirt und aus dem Filtrate das überschüssige Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt. Dann wurde die Flüssigkeit zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs gekocht, filtrirt und mit Zinkoxyd neutralisirt. Die filtrirte Lösung gab beim Abdampfen in mäfsiger Wärme eine Krystallisation eines schwach gelb gefärbten Zinksalzes, welches von der geringen Menge Mutterlauge getrennt und nochmals in Wasser gelöst beim Verdunsten desselben vollständig farblose Krystalle gab. Die Krystalle konnten auf dem Reflexionsgoniometer nicht gemessen werden. Bei einer mikroscopischen Untersuchung, welche Herr Prof. v. Seebach die Güte hatte anzustellen, ergab sich, dafs sie in das rhombische System gehören. Sie zeigen ein Doma, das Makropinakoïd und das Mikropinakoïd. Die beiden Pinakoïde halten sich nahezu das Gleichgewicht und bilden scheinbare tetragonale Prismen. Der Winkel zwischen der einen Domafläche und der entsprechenden Pinakoïdfläche wurde im Mittel zu 107°19′ und der Winkel der beiden Domaflächen daher zu 145°22′ bestimmt.

Mit dem lufttrockenen Salze wurden die folgenden analytischen Bestimmungen ausgeführt.

1) 0,996 Grm. desselben wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,818 Grm. Der Verlust beträgt 0,178 Grm. = 17,87 pC. Wasser.

2) 0,759 Grm. wogen nach dem Trocknen bei 120° 0,620; Verlust = 0,139 Grm. = 18,31 pC. Wasser.

3) 0,319 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,106 ZnO = 0,08479 Zink = 21,74 pC. des krystallisirten Salzes.

4) 0,364 Grm. wasserfreies Zinksalz gaben 0,121 Zinkoxyd = 0,09709 Zink = 21,81 pC. des krystallisirten Salzes; 0,3946 CO_2 = 0,10761 Kohlenstoff = 24,18 pC. des krystallisirten Salzes; 0,135 Wasser = 0,015 Wasserstoff = 3,53 pC. des krystallisirten Salzes.

Dasselbe ist hiernach das Zinksalz der Gährungsmilchsäure.

	Berechnet		Gefunden			
			1)	2)	3)	4)
C_6	72	24,25	—	—	—	24,18
H_{10}	10	3,36	—	—	—	3,53
O_6	96	32,33	—	—	—	—
Zn	65	21,88	—	—	21,74	21,81
$(H_2O)_3$	54	18,18	17,87	18,31	—	—
	297	100,00.				

Bekanntlich ist der Wassergehalt derselben Salze, je nach der Methode der Darstellung und nach den Verhältnissen bei der Krystallisation, oft ein sehr wechselnder, und wenngleich die Salze der Gährungs- und der Fleischmilchsäure bei der Krystallisation aus bestimmten Lösungsmitteln einen constanten Wassergehalt besitzen, so war doch ein anderes Verhalten in dieser Beziehung bei der Milchsäure aus Propionsäure nicht ausgeschlossen. Aufser durch den verschiedenen Wassergehalt unterscheiden sich die Zinksalze der beiden isomeren Milchsäuren aber auch noch wesentlich durch ihre Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, und es schien mir eine Untersuchung des Verhaltens des vorliegenden Salzes in dieser Beziehung vorzüglich geeignet, über die wahre Natur desselben Aufschlufs zu geben.

Die Beobachtungen über die Löslichkeit des Zinksalzes der (Propion-) Milchsäure führten zu den folgenden Resultaten.

1) 44,0685 Grm. einer wässerigen Lösung desselben von 8° gaben beim Abdampfen und Trocknen bei 150° 0,736 festen Rückstand. Das wasserfreie Salz ist also in 58,8 Theilen Wasser von 8° löslich.

2) 25,928 Grm. einer bei 8° gesättigten Lösung gaben beim Abdampfen und Trocknen bei 100° 0,435 wasserfreies Salz, wonach ein Theil desselben in 58,6 Theilen Wasser von 8° löslich ist.

3) 0,996 Grm. des krystallisirten Salzes wurden nicht vollständig durch 5,350 kochendes Wasser gelöst. 6,5 Theile kochendes Wasser lösen daher ungefähr einen Theil des trockenen Zinksalzes.

4) In kaltem und in kochendem Alkohol ist dasselbe fast unlöslich.

Dieses Verhalten entspricht demjenigen des Zinksalzes der Gährungsmilchsäure, indem das Zinksalz derselben in 58 Theilen kaltem und in 6 Theilen kochendem Wasser und kaum in kaltem und kochendem Weingeist löslich ist, während fleischmilchsaures Zink von 5,7 Theilen kaltem und 2,88 Theilen kochendem Wasser und von 2,23 Theilen kaltem und von fast eben so vielem kochendem Alkohol gelöst wird.

Bei der ersten Bestimmung der Löslichkeit des Salzes in kaltem Wasser war der Rückstand auf 150° erhitzt worden, ohne dafs Färbung und Zersetzung eingetreten war. Auch dieses Verhalten führt zu der gewöhnlichen Milchsäure, indem fleischmilchsaures Zink zwischen 100 und 150° schon brenzliche Dämpfe abgiebt.

Obgleich es nach dem Mitgetheilten höchst wahrscheinlich war, dafs Friedel und Machuca sich bei der Bestimmung des Wassergehaltes des (propion-)milchsauren Kalkes und Kupfers geirrt, so habe ich doch, um keinen Zweifel übrig zu lassen, auch noch das Kalksalz der (Propion-)Milchsäure dargestellt und untersucht.

Zur Darstellung desselben wurde eine Lösung des reinen Zinksalzes in Wasser mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, dann wurde durch die kochende Flüssigkeit Kohlensäure geleitet und darauf filtrirt. Beim langsamen Verdunsten in sehr gelinder Wärme wurde ein Salz erhalten, welches sich in Warzen und in zu Büscheln vereinigten Nadeln abschied. Dasselbe wurde zwischen Papier und dann bei 30° getrocknet.

1) 0,2582 Grm. desselben wogen nach dem Trocknen bei 200° 0,1825. Der Verlust beträgt 0,0757 Grm. = 29,31 pC. Wasser. Dasselbe Salz gab 0,114 Grm. SO_4Ca = 0,0335 Ca = 12,97 pC. Ca.

2) 0,2335 Grm. wogen nach dem Trocknen bei 200° 0,1655. Verlust 0,068 Grm. = 29,12 pC. Wasser.

Auch diese Bestimmungen führen zu der Gährungsmilchsäure, indem das Kalksalz derselben 29,22 pC. Wasser und 12,98 pC. Calcium enthält.

Die gewöhnliche Milchsäure ist auf synthetischem Wege zuerst durch Strecker *) dargestellt worden, und zwar durch Behandlung von Alanin, welches bei der Einwirkung von Aldehydammoniak, Blausäure, Wasser und Salzsäure entstanden war, mit salpetriger Säure. In neuerer Zeit hat Wislicenus **) dieselbe Milchsäure durch die Einwirkung von wässeriger Salzsäure auf ein Gemisch von Aldehyd und Blausäure dargestellt. Diese einfache Synthese gestattet mit wenigen Worten die aufgelöste Formel der Milchsäure zu entwickeln. Aldehyd besteht aus den beiden Gruppen CH_3 und COH; mit Wasserstoff bildet es Alkohol, während es mit Sauerstoff Essigsäure liefert. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Blausäure und Wasser entsteht neben Salmiak Ameisensäure. Bei der Gegenwart von Aldehyd lagern sich die Theile der Ameisensäure, H und CO_2H, an dasselbe an und somit entsteht Milchsäure.

Wie die folgenden Formeln zeigen findet bei dem Uebergange des Aldehyds in Alkohol, in Essigsäure und in Milchsäure einfache Aufnahme statt.

$$H_3C\text{-}COH + H_2 = H_3C\text{-}C\begin{cases}H_2\\ OH\end{cases}$$

Aldehyd Aethylalkohol.

---

*) Diese Annalen LXXV, 27.

**) Daselbst CXXVIII, 1.

$$H_3C\text{-}CΘH + Θ = H_3C\text{-}C\begin{cases}Θ\\ΘH\end{cases}$$

Essigsäure.

$$H_3C\text{-}CΘH + H + CΘ_2H = H_3C\text{-}C\begin{cases}H\\CΘ_2H\\ΘH\end{cases}$$

Milchsäure.

Diese Darlegung giebt die aufgelöste Formel der Aethylidenmilchsäure, und da dieselbe identisch mit der Gährungsmilchsäure und der Hydryloxydpropionsäure ist, so kommt auch diesen Säuren jene Formel zu.

Die Constitution der Fleischmilchsäure ergiebt sich ebenfalls durch eine kurze Betrachtung, und da eine Erklärung der Isomerie der beiden Milchsäuren uns Einsicht in den Vorgang bei der Ueberführung der Fleischmilchsäure in die gewöhnliche Milchsäure verschafft, so möge dieselbe hier mitgetheilt werden.

Das Entstehen der Glycolsäure aus Chloressigsäure erschliefst die aufgelöste Formel desselben, wie die folgenden Darstellungen zeigen :

$HCH_2\text{-}CΘ_2H$	$ClCH_2\text{-}CΘ_2H$	$HΘ\text{-}CH_2\text{-}CΘ_2H$
Essigsäure	Chloressigsäure	Glycolsäure.

Glycolsäure geht ebenfalls aus Glycol hervor, und zwar durch Substitution von Θ für H_2. Denkt man sich diesen Procefs in der umgekehrten Weise, so erhält man aus der aufgelösten Formel der Glycolsäure diejenige des Aethylenalkohols.

$$\begin{cases}CH_2\text{-}ΘH\\CΘ\text{-}ΘH\end{cases} - Θ + H_2 = \begin{cases}CH_2\text{-}ΘH\\CH_2\text{-}ΘH\end{cases}$$

Glycolsäure — Glycol.

Wie **Wislicenus** gezeigt hat (a. a. O.), läfst sich aus Glycol, durch Glycolchlorhydrin, Glycolcyanhydrin, Fleischmilchsäure gewinnen.

Man hat :

$\begin{cases}CH_2\text{-}ΘH\\CH_2\text{-}ΘH\end{cases}$	$\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2\text{-}ΘH\end{cases}$	$\begin{cases}CH_2\text{-}CN\\CH_2\text{-}ΘH\end{cases}$	$\begin{cases}CH_2\text{-}CΘ_2H\\CH_2\text{-}ΘH\end{cases}$
Glycol	Glycolchlorhydrin	Glycolcyanhydrin	Fleischmilchsäure.

Hiernach beruht also die Isomerie der beiden Milchsäuren, welche beide einbasische Alkoholsäuren sind, auf einer Verschiedenheit in der Constitution der Reste Є_2H_4, welche in denselben anzunehmen sind. Die Gährungsmilchsäure enthält den Rest $H_3\text{Є}$-ЄH, wie auch schon Wislicenus dargelegt hat, während Fleischmilchsäure den Rest $H_2\text{Є}$-$\text{Є}H_2$ enthält. Die erstere kann als Aethylidenmilchsäure und die andere als Aethylenmilchsäure bezeichnet werden.

Man hätte erwarten sollen, dafs Brom bei der Einwirkung auf Propionsäure in die positivste Gruppe der Verbindung eintreten würde. Dieses ist jedoch nicht geschehen, sondern dasselbe ist an das Kohlenstoffatom, welches die Reste $\text{Є}H_3$ und ЄΘ_2H verbindet und welches also schon eine Affinität gegen eine negative Gruppe wirken läfst, getreten, wie die folgende Gleichung veranschaulicht :

$$\underset{\text{Gährungsmilchsäure}}{H_3\text{Є-ЄH}\begin{cases}\text{Θ}H\\ \text{ЄΘ}_2H\end{cases}} - \text{Θ}H + Br = \underset{\text{Brompropionsäure.}}{H_3\text{Є-ЄH}\begin{cases}Br\\ \text{ЄΘ}_2H\end{cases}}$$

Die durch Strecker *) entdeckte, so interessante Metamorphose der Fleischmilchsäure in Gährungsmilchsäure befindet sich in der schönsten Uebereinstimmung mit der Bildung der (Aethyliden-)Brompropionsäure bei der Einwirkung von Brom auf Propionsäure, indem in beiden Fällen ein negatives Radical (Br oder ΘH) an das Atom Kohlenstoff tritt, welches schon eine Affinität gegen eine saure Gruppe wirken läfst. Bei der Umwandlung der Fleischmilchsäure in Gährungsmilchsäure vertauschen ein Atom Wasserstoff und der alkoholische Wasserrest ihre Plätze.

In meiner letzten Mittheilung in diesen Annalen **) habe ich besprochen, dafs Wechsel in der Valenz öfters die Um-

---

*) Diese Annalen CV, 313.

**) Daselbst Supplementbd. IV, 129.

wandlung in isomere (und polymere) Modificationen zu bedingen scheine. Ein anderer Grund für Umwandlung in isomere Modificationen tritt uns hier entgegen.

Die Thatsache, dafs Brom in der Propionsäure nicht an das positivste Kohlenstoffatom tritt, reiht sich anderen bekannten Fällen, in denen ebenfalls negative Atome an die negativeren Gruppen der betreffenden Verbindungen treten, an. Besonders gehört hierher das Entstehen des Chloräthylidens $H_3C\text{-}CHCl_2$ bei der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl $H_3C\text{-}CH_2Cl$, wobei nicht Chloräthylen $ClH_2C\text{-}CH_2Cl$, wie man nach der electro-chemischen Theorie hätte erwarten müssen, entsteht. Ein sehr bekannter Fall dieser Art liegt bei der Umwandlung der Alkohole in Säuren vor, indem hierbei Sauerstoff an das Kohlenstoffatom tritt, welches schon eine Affinität gegen Sauerstoff (im Wasserreste) wirken läfst. Es entsteht z. B. aus Aethylalkohol $CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$ Essigsäure der Formel $CH_3\text{-}CO\text{-}OH$ und nicht der Formel $COH\text{-}CH_2\text{-}OH$. Die Darstellung des Xylols $C_6H_4(CH_3)_2$ aus Bromtoluol $C_6H_4Br\text{-}CH_3$ und Jodmethyl zeigt an, dafs Brom bei der Einwirkung auf Toluol ebenfalls Wasserstoff der negativsten Gruppe substituirt, indem aus Bromtoluol der Formel $C_6H_5\text{-}CH_2Br$ Aethylphenyl $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ und nicht Bimethylphenylen entstanden sein würde.

Diesen Beispielen läfst sich leicht eine gröfsere Anzahl anderer anreihen, und es ist gleichfalls leicht, eine Reihe von Fällen zu bezeichnen, in denen Substitution von negativen Elementen in der positivsten Gruppe der Verbindung eintritt. Fälle dieser Art sind jedoch hinreichend bekannt, und es ist daher nicht nöthig, solche anzuführen.

Ohne Zweifel kann nur das eingehendste Studium der chemischen Verbindungen, ein vollständiges Erkennen ihrer Structur, zu der Erkenntnifs der Kräfte hinführen, welche die Wirkungen der chemischen Affinität bedingen und modi-

ficiren. Damit wird dann auch wohl der Einflufs, welchen der Gegensatz, der als positiv oder basisch und negativ oder sauer bezeichnet wird, ausübt und welcher jetzt noch als sehr widerspruchsvoll erscheint, in der richtigen Weise gewürdigt werden können.

Zum Schlufs theile ich noch mit, dafs R. Kemper und ich in der nächsten Zeit über eine neue Synthese der Fleischmilchsäure nach den folgenden Gleichungen berichten werden.

$$NC\text{-}CH_2\text{-}CO_2H + 2H_2 = H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2H$$

Cyanessigsäure — Alanin der Fleischmilchsäure.

$$H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2H + NO_2H = HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2H + H_2O + N_2.$$

Fleischmilchsäure.

Göttingen, den 13. März 1866.

Ueber die Dampfdichten;

von *H. Sainte-Claire Deville* *).

Die auf die wahre Constitution der zusammengesetzten Dämpfe bezüglichen Fragen sind in den letzten Jahren der Gegenstand vielfacher Verhandlungen gewesen, ohne dafs man sagen könnte, sie seien jetzt in den Augen aller Chemiker entschieden. Für alle, nothwendig unvollständigen Urtheile, zu welchen die einzelnen Untersuchungen geführt haben, bleibt noch die Berufung an die Entscheidung durch Versuche. Nur um einen neuen Versuch zu machen, habe ich mich in der letzten Zeit mit dem Phosphorsuperchlorid beschäftigt, das nach Cahours bei 300° und darüber 8 Vol. Dampf repräsentirt.

In Cahours' Abhandlung von 1847 **) findet sich eine

*) Compt. rend. LXII, 1157.

**) Ann. chim. phys. [3] XX, 373.

Tabelle, aus welcher sich in der bestimmtesten Weise ergiebt, dafs die Dampfdichte des Phosphorsuperchlorids von 5,076 bei 182° bis 3,61 bei 300° und darüber regelmäfsig abnimmt. — Zwei Ursachen lassen sich für die Erklärung dieser Erscheinung denken: entweder besitzt das Phosphorsuperchlorid, so wie der Schwefel *), die Kohlensäure u. a., einen mit der Temperatur sich ändernden Ausdehnungscoëfficient, oder es zersetzt sich oberhalb seines Siedepunktes theilweise zu Chlor und Phosphorchlorür **), in der Art, dafs die Tension der zersetzten Gase regelmäfsig mit der Temperatur wächst, bis sie bei 300° dem Totaldruck gleich wird. Dann hat man eine in der bestimmtesten Weise characterisirte Erscheinung der Dissociation.

Die durch Wanklyn und Robinson angestellten Diffusionsversuche geben der zweiten Hypothese einen gewissen

---

*) Der Schwefel verhält sich zwischen 440 und 860° gerade so wie es das Ozon thun würde; denn von der niedrigsten Temperatur, für welche man die Darstellung dieses Körpers im reinen Zustande sich denken kann, bis zu einer der umgebenden Temperatur benachbarten, würde nach Soret's Arbeiten die Dichtigkeit von $^3/_2$ · 1,1057 bis 1,1057 abnehmen. In diesem Falle wäre die Veränderung des Ausdehnungscoëfficienten beruhend auf einer Veränderung des Molecularzustandes oder des Wärme-Gleichgewichtes der Materie und vergleichbar einer wahren Dissociation mit progressiver Veränderung ihrer Tension. Aber diese Vergleichung ist bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft keine *nothwendige*, weil man ähnliche Erscheinungen kennt, welche von dem Verbindungszustande der Elemente vollkommen unabhängig sind, wie z. B. bei der Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, schwefligen Säure u. a., bei dem Cyan und bei vielen anderen Körpern, für welche Regnault die mit der Temperatur und dem Druck sich ändernde Ausdehnung untersucht hat.

**) Chlor und Phosphorchlorür entwickeln, wenn sie sich mit einander verbinden, nach Favre's Versuchen nur eine sehr geringe Wärmemenge; es läfst sich hieraus schliefsen, dafs diese Verbindung nur wenig beständig ist und leicht zu Chlor und Phosphorchlorür zerfällt.

Grad von Wahrscheinlichkeit; aber bezüglich der wahren Constitution des Dampfes läfst sich Nichts daraus schliefsen. Die Beobachtungen von Wurtz über das bromwasserstoffsaure Amylen nähern diesen Körper dem Phosphorsuperchlorid *). Aber zu einer ganz unzweifelhaften Entscheidung kommt man nicht. Man kann annehmen, dafs das Phosphorsuperchlorid und das bromwasserstoffsaure Amylen dem Schwefel oder der Kohlensäure vergleichbar seien und dafs sie bei einem veränderlichen Ausdehnungscoëfficienten eine Condensation auf 8 Volume im Dampfzustande besitzen, obgleich bei den Beobachtungstemperaturen ihre Dissociation bemerklich ist. Sie wären dann in demselben Falle wie die Kohlensäure, die schweflige Säure u. a., deren Dampf 2 Volume selbst bei einer Temperatur repräsentirt, bei welcher ihre partielle Zersetzung durch den Versuch nachgewiesen ist.

Ich habe den folgenden Versuch zur Entscheidung der Frage ausgeführt. Zwei gleiche und parallel in ein Oelbad tauchende Röhren von farblosem Glase wurden erhitzt; die eine mit einem Gemische gleicher Volume Luft und Chlorgas gefüllt, die andere Phosphorsuperchlorid enthaltend. Die Röhren waren an ihren, nur wenig aus dem Oelbad herausragenden Enden mit zwei ebenen und parallelen Glasplatten geschlossen, in welchen eine kleine Oeffnung angebracht war, die den Gasen bei dem Ausdehnen Austritt gestattete, und durch welche man die Dampfschichte in einer Dicke von 0,30 bis 0,40 Meter beobachten konnte. Nach allen Analogieen mufs der Dampf des Phosphorsuperchlorids farblos sein; wenn er in einem gewissen Zeitpunkt grünlichgelb wird, so beruht diefs auf dem Vorhandensein von freiem Chlor. Und bei der Temperatur, bei welcher die beiden neben einander

*) Vgl. die Tabelle, Bd. CXXXV, S. 315 in diesen Annalen.

liegenden Röhren eine gleich intensiv gelbe Färbung zeigen, ist die Zersetzung des Phosphorsuperchlorids eine vollständige.

Schwierigkeiten, welche vorauszusehen waren, haben mich verhindert, jetzt schon diesen Versuch so auszuführen, dafs genaue Zahlen daraus abgeleitet werden könnten; aber qualitativ gelingt er vortrefflich, und man sieht die Färbung des Chlors in dem Mafse, wie die Temperatur steigt, hervortreten, so dafs über das von mir gewünschte Resultat kein Zweifel bleibt. *Wenn der Dampf des Phosphorsuperchlorids farblos ist*, so hat man anzunehmen, dafs dieser Körper dann sich in voller Dissociation befindet, und man kann aus Cahours' Tabelle auf die Dissociations-Tensionen für alle die Temperaturen schliefsen, bei welchen er nach einander operirt hat. In diesem Falle kann das Phosphorsuperchlorid als 4 Volume im Dampfzustande repräsentirend betrachtet werden.

Die von Wurtz aus der Analogie des bromwasserstoffsauren Amylens mit der entsprechenden chlorwasserstoffsauren Verbindung, welche 4 Volume repräsentirt, gezogene Schlufsfolgerung erscheint mir auch als eine ganz berechtigte, und und dann ist die Dissociation des bromwasserstoffsauren Amylens die einzige Ursache, wefshalb die Dampfdichte desselben, welche zuerst bei der Entstehung des Dampfes 4 Volumen entspricht, mit steigender Temperatur abnimmt.

Ich möchte hier noch auf die Wichtigkeit der Beobachtung aller physikalischen Erscheinungen und selbst der Farbe, welche in unseren Theorieen an Nichts geknüpft ist, aufmerksam machen. Sie gestattet auch für das Quecksilberjodid, die Dissociation oder eine theilweise Zersetzung dieser Verbindung festzustellen, die doch unter die beständigsten gehört und bei deren Bildung sich also ein grofser Theil der Constitutionswärme ihre beiden Elemente ausscheidet.

Wenn man in einem kleinen Kolben oder einer Retorte reines und ohne Rückstand verflüchtigbares Quecksilberjodid erhitzt, so ändert die Verbindung ihre Farbe, schmilzt, verflüchtigt sich, und bildet einen Dampf, der sich zu einer braunen Flüssigkeit verdichtet. Erhitzt man den Kolben oder die Retorte mit einer Gaslampe stärker, so bilden sich in einem gewissen Zeitpunkt an der Wandung des Gefäfses violette Dämpfe, welche längs derselben in Form eines Rauches wirbeln, der in der Mitte des Gefäfses verschwindet, d. h. an der wenigst heifsen Stelle, wo das Jod und das Quecksilber sich wieder mit einander verbinden. Bei dieser Temperatur zeigt ein Gemische von gleichen Volumen Joddampf und Luft eine viel intensivere Färbung, als der erhitzte Quecksilberjodiddampf, was beweist, dafs dieser Körper der Dissociation und nicht der Zersetzung unterliegt *). Es ist diefs ein sehr eleganter Vorlesungsversuch, und er ist um so mehr zu empfehlen, da die Luft gar keine Einwirkung auf

*) Diefs ist ein Argument zu Gunsten der Ansicht, welche dem chlorwasserstoffsauren Ammoniak die 8 Volume anweist, welche die Versuche zwischen 350 und 1040° stets ergeben. Denn wenn der Salmiak sich auch (was gewifs ist) bei hoher Temperatur zersetzt, so darf er sich nur in unmerklicher Weise bei 350° zersetzen; einer Temperatur, welche seinem Siedepunkt so nahe liegt, dafs sie kaum um einige Grade davon abweicht. In keinem Falle könnte man den Salmiak als dem bromwasserstoffsauren Amylen sich ähnlich verhaltend betrachten, denn für das letztere ist innerhalb eines Intervalls von 40° über dem Siedepunkt die Dampfdichte 4 Volumen entsprechend. Meine Art zu schliefsen, welche auch auf das cyanwasserstoffsaure Ammoniak und Verbindungen derselben Ordnung Anwendung findet, gründet sich auch noch nur auf die Analogie, und besitzt nicht den Character der *Nothwendigkeit*, der so wünschenswerth ist. Aber wenn man annimmt, dafs der Salmiak sich im Augenblicke seiner Verflüchtigung plötzlich in seine Bestandtheile zersetze, so macht man eine willkürliche Hypothese.

das Quecksilberjodid ausübt, und das, was zu zeigen ist, also gegen jede Einwirkung sicher steht.

Ich will hierbei noch bemerken, dafs das Quecksilberjodid 4 Volume im Dampfzustande repräsentirt; dafs das Wasser, die Kohlensäure, das Ammoniak u. a., wie man will, 2 oder 4 repräsentiren; dafs alle diese Körper der successiven Zersetzung oder Dissociation unterworfen sind; dafs also diese Erscheinung nicht in exclusiver Weise als Argument gegen die Existenz einer Condensation der Elemente einer Verbindung auf 8 Volume angewandt werden kann.

Ich werde nächstens weitere Versuche über das Quecksilberjodid und die mit ihm analogen Verbindungen mittheilen.

Ueber die abnormen Dampfdichten;

von *A. Wurtz* *).

Durch Versuche, welche ich vor einiger Zeit veröffentlicht habe **), zeigte ich, dafs die Dampfdichte des bromwasserstoffsauren Amylens von 185° bis gegen 360° hin abnimmt. Bei etwa 40° oberhalb des Siedepunkts, der bei 110° liegt, zeigt diese Verbindung eine Dampfdichte, die einer Condensation des Gasmoleculs auf 2 Volume entspricht und welche ich als normale betrachtet habe. Ich habe die Thatsache, dafs die Dampfdichte dann kleiner wird, durch die Annahme erklärt, das bromwasserstoffsaure Amylen zersetze sich oder spalte sich (nach H. Sainte-Claire Deville's

---

*) Compt. rend. LXII, 1182.

**) Diese Annalen CXXXV, 314.

glücklichem Ausdruck) zu Bromwasserstoffsäure und Amylen. Letztere beiden Körper bleiben mit dem noch nicht zersetzten bromwasserstoffsauren Amylen gemischt, und vereinigen sich bei dem Erkalten wieder mit einander zu bromwasserstoffsaurem Amylen.

H. Sainte-Claire Deville *) hat gegen meine Ansicht die folgende Einwendung erhoben : „In dem ganzen Umfang auf der Thermometerscale, innerhalb dessen Wurtz' Versuche angestellt wurden, ist die Dampfdichte des bromwasserstoffsauren Amylens beständig und beträchtlich abnehmend. Nichts autorisirt also zu denken, dafs sein Ausdehnungscoëfficient nicht veränderlich sei, wie der der Kohlensäure, der Essigsäure und des Schwefels."

Ich lasse gelten, dafs eine gewisse Analogie zwischen der Ausdehnung des Schwefeldampfes und der des bromwasserstoffsauren Amylens existirt. Die Expansion, welche beide Körper bei der Einwirkung der Wärme erleiden, beruht gleichzeitig auf physikalischer Ausdehnung und chemischer Dissociation. In beiden Fällen spalten sich condensirtere Molecule zu einfacheren Moleculen. Was den Schwefel betrifft, so spaltet sich die Gruppe S_6, welche bei 500° 2 Volume erfüllt, zu drei Gruppen S_2, deren jede bei 1000° 2 Volume erfüllt. Was das bromwasserstoffsaure Amylen betrifft, so spaltet sich das Molecul C_5H_{10}, HBr eben so zu zwei Moleculen, deren jedes zwei Volume erfüllt.

Aber weiter noch habe ich zu bemerken, dafs dieser Dissociationsvorgang bei dem bromwasserstoffsauren Amylen erst bei 75° oberhalb des Siedepunktes desselben beginnt, was einen Unterschied zwischen diesem Dampf und dem der Essigsäure ausmacht.

---

*) Compt. rend. LX, 824 (vgl. diese Annalen CXXXV, 316).

Die Dampfdichte des bromwasserstoffsauren Amylens ändert sich nämlich von 30° bis 75° oberhalb des Siedepunkts, also innerhalb 45 Graden der Thermometerscale, nicht merklich. Bei einer neuen Bestimmung, die ich bei 140° ausgeführt habe, fand ich für diese Dampfdichte die Zahl 5,37 *).

Aber zwischen 185° und 236°, also innerhalb eines Intervalls von 51 Graden, erniedrigt sich diese Dampfdichte von 5,12 bis zu 3,83 **).

Das chlorwasserstoffsaure Amylen, welches bei 90° siedet, zeigt eine (wenn auf 0° reducirt) constante Dampfdichte und einen unveränderlichen Ausdehnungscoëfficient für einen Umfang von nahezu 100 Thermometergraden. Die Dampfdichte wurde bei 100° nach Gay-Lussac's Verfahren = 3,66, bei 193° nach Dumas' Verfahren = 3,58 gefunden. Nun entspricht die zwischen diesen, verhältnifsmäfsig weit von einander abstehenden Grenzen constante Dampfdichte einer Condensation des Gasmoleculs auf 2 Volume. Wenn bei 360° diese Dampfdichte (auf 0° reducirt) um die Hälfte kleiner wird, wie ich diefs gezeigt habe, so mufs man diese

---

*) Ich hatte früher die folgenden Zahlen gefunden :

Temperatur	Gef. Dampfdichte	Theoret. Dampfdichte
153,0°	5,37	5,24
158,8	5,18	"
160,5	5,32	"
....	....	"
185,5	5,12	"

**) Ich habe zahlreiche Bestimmungen der Dichtigkeit des Dampfes des bromwasserstoffsauren Amylens bei Temperaturen, die dem Siedepunkt noch näher liegen, ausgeführt, unter Anwendung des Gay-Lussac'schen Verfahrens. Diese Versuche haben zu dem allgemeinen Resultate geführt, dafs eine Verminderung des Drucks auf diesen Dampf so wirkt, wie eine Erhöhung der Temperatur, indem sie ihn eine partielle Dissociation erleiden läfst. Aber die erhaltenen Resultate sind nicht so übereinstimmend, dafs man annehmen könne, die Dichtigkeit nehme, bei derselben Temperatur, dem Druck proportional ab.

Thatsache einer wahren Zersetzung zuschreiben, welche sich übrigens auch durch einen Rückstand von Chlorwasserstoffgas kenntlich macht. Da die Verwandtschaft dieses Gases zu dem Amylen weniger energisch ist als die des Bromwasserstoffgases, so verbinden sich die in der Hitze von einander getretenen Körper bei dem Erkalten nicht mehr vollständig mit einander.

Das jodwasserstoffsaure Amylen, welches bei 130° siedet, zeigt eine bedeutend kleinere Dampfdichte, als die sich berechnende ist *). Ich habe daraus geschlossen, dafs es die Gasform nicht annehmen kann, ohne eine theilweise Dissociation zu erleiden. Ich nehme an, dafs dem nicht zersetzten Dampf die einer Condensation des Moleculs auf 2 Volume entsprechende Dampfdichte 6,85 zukomme. Diese Annahme stützt sich einerseits auf die Analogie des jodwasserstoffsauren Amylens mit dem chlorwasserstoffsauren, und andererseits auf die Analogie zwischen dem jodwasserstoffsauren Amylen und den Jodwasserstoffsäure-Verbindungen des Butylens und des Propylens.

Luynes hat nämlich gefunden, dafs das jodwasserstoffsaure Butylen, G_4H_8, HJ, welches bei 118° siedet, bei 241° die Dampfdichte 6,517 besitzt, welche man als normale betrachten kann, da sie einer Condensation des Moleculs auf 2 Volume entspricht.

Ich selbst habe jodwasserstoffsaures Propylen, G_3H_6, HJ, durch Erhitzen von reinem Propylengas mit Jodwasserstoffsäure, dargestellt. Dieser Körper siedet bei 91°, und seine Dampfdichte wurde bei 115 und bei 116°, nach Gay-Lus-

*)

Temperatur	Gef. Dampfdichte	Theoret. Dampfdichte
143,0°	6,05	6,85
158,5	5,97	"
168,0	5,88	"

sac's Verfahren, = 5,97 und 5,88 gefunden. Bei 251° nach Dumas' Verfahren bestimmt wurde sie = 5,91 gefunden. Die Dampfdichte des jodwasserstoffsauren Propylens, durch Rechnung auf 0° reducirt, ist also innerhalb eines Umfangs von 136 Thermometergraden unveränderlich. Sie mufs als normale betrachtet werden, denn sie entspricht einer Condensation des Gasmoleculs auf 2 Volume. Die theoretische Zahl ist 5,88.

Was kann man Anderes aus allen diesen Thatsachen schliefsen, als dafs die dieser Gruppe angehörigen und mit gutem Recht den Verbindungen des Ammoniaks mit Wasserstoffsäuren vergleichbaren Körper bezüglich ihrer Dampfdichte sich dem gewöhnlichen Gesetze unterordnen; und dann, dafs, wenn einige von ihnen in ihren Dampfdichten abnorme Abweichungen zeigen, diese beruhen auf einer mehr oder weniger vollständigen Dissociation der Verbindungen zu Bestandtheilen, welche von einander geschieden ein doppelt so grofses Volum erfüllen als die Verbindung und sich bei dem Erkalten wieder mit einander vereinigen.

Dafs sie sich bei dem Erkalten wieder mit einander vereinigen, läfst sich durch einen sehr einfachen Versuch nachweisen. Mischt man über der Quecksilberwanne, bei einer Temperatur des Metalls von 40°, gleiche Volume Brom- oder Jodwasserstoffsäuregas und Amylen, so verbinden sich die Gase sofort, unter merklicher Wärmeentwickelung, und es bildet sich bromwasserstoffsaures oder jodwasserstoffsaures Amylen. Die Condensation ist niemals vollständig, wegen der Schwierigkeit, die Gase rein zu erhalten. Sie geht für Chlorwasserstoffsäuregas und Amylen viel langsamer vor sich.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich das Bromwasserstoffsäuregas mit dem Amylen vereinigt, hat mir den Gedanken zu einer anderen Reihe von Versuchen eingegeben, die mir die von mir behauptete Ansicht durch ein decisives Argu-

ment zu stützen scheinen. Wenn es nämlich wahr ist, dafs das bromwasserstoffsaure Amylen von etwa 185° an einer Spaltung unterliegt, so müssen sich bei einem Zusammentreffen von Bromwasserstoffsäuregas und Amylengas oberhalb dieser Temperatur diese Gase nur noch theilweise mit einander vereinigen, während eine vollständige Vereinigung bei einer zwischen dem Siedepunkt und 185° liegenden Temperatur, bei 120 oder 130° z. B., vor sich gehen wird. Und da eine Wärmeentwickelung die Wirkung und der Zeuge einer chemischen Verbindung ist, so kann die mehr oder weniger beträchtliche Erhöhung der Temperatur der Masse der Gase, im Augenblick ihrer Vereinigung, bis zu einem gewissen Grade einen Mafsstab für den Vorgang abgeben, sofern eine vollständige Vereinigung die Temperatur erheblicher steigern läfst als eine nur theilweise. Der Versuch hat, was sich in dieser Beziehung voraussehen liefs, bestätigt.

Ich liefs Bromwasserstoffsäuregas und Amylendampf, die vorher auf eine gewisse Temperatur erhitzt waren, in einem auf dieselbe Temperatur gebrachten Gefäfse zusammentreten. Der angewandte Apparat war demjenigen ähnlich, dessen sich H. Sainte-Claire Deville bei seinem sinnreichen Versuch mit Chlorwasserstoffsäuregas und Ammoniakgas bediente. Die Temperaturerhöhung wurde mittelst eines Quecksilberthermometers gemessen, das sorgfältig in halbe Grade getheilt war und dessen Behälter nicht eine im Verhältnifs zu der Masse der Gase, die sich verbinden sollten, allzu beträchtliche Masse bot. Es wurden zwei Reihen von Versuchen ausgeführt : eine, bei welcher bei Temperaturen zwischen 120 und 130° operirt wurde, und eine, bei welcher bei Temperaturen zwischen 215 und 225° operirt wurde.

Bei der ersten Versuchsreihe traten die Gase bei 10 bis 20° oberhalb des Siedepunktes des bromwasserstoffsauren Amylens zusammen. Unter diesen Bedingungen, wo der

Dampf dieses Körpers die normale Constitution zeigt, schwankte die durch die Vereinigung hervorgebrachte Temperaturerhöhung zwischen 1,5 und 6°; gewöhnlich war sie 4 bis 5°.

Bei der zweiten Versuchsreihe traten die Gase bei 100 oder 110° oberhalb des Siedepunktes des bromwasserstoffsauren Amylens zusammen. Unter diesen Bedingungen, wo der Dampf dieses Körpers schon beträchtlicher Dissociation unterliegt, schwankte die durch die partielle Vereinigung hervorgebrachte Temperaturerhöhung zwischen 0 und 1,5°; gewöhnlich war sie 0,5°.

Ich kann hier meine Versuche nicht beschreiben; ich gebe die Resultate nur summarisch und bemerke nur noch, dafs die in derselben Versuchsreihe beobachteten Schwankungen der Temperatur auf verschiedenen Ursachen beruhen: z. B. der Geschwindigkeit des Gaszuflusses, den Verhältnissen des Gasgemisches, welche schwierig zu reguliren sind, der Stellung des Thermometerbehälters u. a. *).

Ohne für jetzt in andere Erörterungen eingehen zu wollen, schliefse ich, dafs diese Temperaturerhöhung, welche bei 220° geringer ist als bei 130°, bezeugt, dafs bei der ersteren Temperatur eine weniger vollständige Vereinigung der Gase statthat, als bei der letzteren.

---

*) Es ist zweckmäfsig, das Thermometerbehälter mit einer dünnen Rufsschichte zu überziehen, um das Absorptionsvermögen zu vergröfsern.

Umwandlung des Propylenoxydes in Aceton;

von *Ed. Linnemann.*

Obgleich das Problem der Umwandlung von Propylenoxyd in das mit ihm isomere Aceton durch die Umwandlung ersterer Substanz in Propylglycol, und die Reduction desselben zu Isopropylalkohol, so wie durch die Oxydation dieses Alkohols zu Aceton, als bereits gelöst angesehen werden darf, sei es mir gestattet, darauf hinzuweisen, dafs diese Umwandlung in noch kürzerer Weise gelingt, indem man das Propylenoxyd zunächst mit zwei Atomen Wasserstoff vereinigt, und dem so gebildeten Körper alsdann wieder ein Molecul Wasserstoff, ich will nicht sagen dieselben zwei Atome Wasserstoff, entzieht.

Das Propylenoxyd wird nämlich leicht von freiwerdendem Wasserstoff in Isopropylalkohol übergeführt.

Natriumamalgam wirkt sichtlich auf eine wässerige Lösung von Propylenoxyd ein. Das erhaltene flüchtige alkoholartige Product, etwa der fünfte Theil des ursprünglichen Propylenoxydes, ging nach dem Entwässern mit kohlensaurem Kali und etwas Natrium bei + 80 bis 83° C. über, und besafs alle Eigenschaften des Isopropylalkohols. Das aus dem Alkohol dargestellte Jodür, dessen Jodbestimmung befriedigende Resultate ergab, besafs bei + 18° C. ein spec. Gew. von 1,70 und ging bei 88 bis 89° C., dem Siedepunkt des Isopropyljodürs, über.

Als ein anderer Theil des aus Propylenoxyd gewonnenen Alkohols mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali behandelt wurde, ging eine Flüssigkeit vom Geruche und Siedepunkte des Acetons über, welche sich mit saurem schwefligsaurem Natron unter Erwärmen vereinigte.

Von den vier Isomeren, dem „Propylenoxyd, Aceton, Propylaldehyd und Allylalkohol", welchen man allen freie Verwandtschaftskräfte zuschreibt, verbinden sich nachgewiesenermafsen Aceton und Propylenoxyd direct mit Wasserstoff, indem ein und dieselbe Substanz, der Isopropylalkohol, gebildet wird. Für den Allylalkohol bleibt es noch zweifelhaft, ob eine solche Umwandlung direct stattfinden kann; indessen ist es geglückt, diese Wasserstoffaddition unter Anwendung von Allyljodür oder Acroleïn zu bewerkstelligen. Auch hier erhalten wir denselben Isopropylalkohol oder ein Derivat desselben. In Bezug auf das Propylaldehyd walten gerechte Zweifel, dafs dieses denselben Alkohol liefern würde; es ist vielmehr ein mit dem Isopropylalkohol isomerer Alkohol zu erwarten. Versuche über diese Frage werden zur Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

Ich will schliefslich nochmals auf die im Vorliegenden dargethane auffallende Umwandlung einer Substanz in eine andere mit ihr isomeren, durch beigegebene Gleichung aufmerksam machen :

$$\underset{\text{Propylenoxyd}}{\Theta_3H_6 . \Theta} + H_2 = \underset{\text{Isopropylalkohol}}{\Theta_3H_8\Theta} - H_2 = \underset{\text{Aceton}}{\Theta_3H_6\Theta}.$$

Das Gleiche ist übrigens bereits für das Aethylenoxyd und Aethylaldehyd nachgewiesen :

$$\Theta_2\overset{''}{H_4} . \Theta + H_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta - H_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}.$$

So wie das Aethylenoxyd auf Brom einwirkt, wird auch das Propylenoxyd von Brom angegriffen. Ueber diese Reaction, so wie über das Verhalten des Propylenoxydes gegen das Hydrat der unterchlorigen Säure, behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

Lemberg, den 16. Mai 1866.

Ueber eine bequeme Darstellungsweise des Diallyls;

von *Demselben.*

Auf einfache Weise erhält man das Diallyl durch trockene Destillation des Quecksilberallyljodids nach folgender Gleichung :

$$2(\mathrm{C_3H_5.\overset{''}{Hg}.Jd}) = \overset{''}{\mathrm{Hg}} + \overset{''}{\mathrm{Hg}}\mathrm{Jd_2} + \mathrm{C_6H_{10}}.$$

Zu diesem Zwecke läfst sich die Quecksilberverbindung hinreichend rein durch Schütteln von rohem Jodallyl mit Quecksilber und Trocknen der erhaltenen Verbindung zwischen Papier erhalten. Das Quecksilber schüttelt man erst mit etwas Jod, damit sich ein wenig Jodür bilde; dann vereinigt sich das Jodallyl beim Schütteln unter starkem Erwärmen leicht mit dem Quecksilber zu einer fast festen Masse. Das Product der trockenen Destillation wird nach mehrmaligem Destilliren über kleine Mengen Natrium leicht rein erhalten.

Lemberg, Juni 1866.

Eisenanalyse;

von Dr. *A. Bagh.*

Auf den Kurhessischen Eisenwerken zu Biber wird ein Rohstahleisen von ausgezeichneter Beschaffenheit gewonnen, das sich bei der Fabrikation der Gufsstahlkanonen als besonders bewährt erwiesen hat. Die nachstehende, mit möglichster Sorgfalt ausgeführte Analyse dieses Productes ergiebt eine Zusammensetzung, die sich von derjenigen anderer

Eisenarten durch das spurenweise Auftreten einer ungewöhnlich grofsen Anzahl fremder Metalle in auffallender Weise unterscheidet.

Die Auflösung des Eisens geschah durch Electrolyse von Salzsäure, in der das Eisenstück den positiven und eine Platinplatte den negativen Pol bildete. Es ergaben sich dabei drei Producte, welche besonders untersucht wurden, nämlich: 1) eine Lösung; 2) ein schwarzer, vom Eisen sich ablösender Bodensatz, und 3) eine Metallschichte auf der Platinplatte.

1) Die *Lösung* wurde zur Reduction des Eisenchlorids und etwa vorhandener Arsensäure mit schwefliger Säure behandelt, und hierauf mit Schwefelwasserstoff Schwefelkupfer, Schwefelarsen und Schwefelantimon gefällt, letztere mit Schwefelkalium extrahirt und nach der Bunsen'schen Methode durch Kochen mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure getrennt. Das Arsen wurde wie gewöhnlich als arsensaure Ammoniak-Magnesia, das Antimon als antimonsaures Antimonoxyd, das Kupfer als Kupferoxyd bestimmt. In das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag wurde Chlor eingeleitet, das Eisenoxydhydrat mit kohlensaurem Baryt abgeschieden, das Mangan mit Schwelammonium gefällt und als Manganoxyduloxyd bestimmt. Kobalt und Nickel konnten nicht nachgewiesen werden. Im Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlag wurde noch Kalk und Magnesia bestimmt. Titansäure fand sich weder in der Lösung, noch im unlöslichen Rückstande.

2) In dem *Rückstande*, der sich beim Lösen des Eisens abgeschieden hatte, wurde der Kohlenstoff bestimmt, indem man eine abgewogene Menge des bei 100° getrockneten Rückstandes in einem Platinschiffchen in einem Verbrennungsrohre erhitzte, während Sauerstoffgas darüber geleitet wurde; die gebildete getrocknete Kohlensäure wurde in einem vor-

gelegten Liebig'schen Kaliapparate aufgefangen und ihrem Gewichte nach bestimmt. Der weifsgewordene Rückstand wurde nun gewogen, mit einer wässerigen Lösung von Flufssäure zweimal eingedampft, schwach erhitzt und wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz gab die Menge beigemengter Kieselsäure. Aufserdem fand sich im Rückstande noch eine kleine Menge Kalk und Magnesia, die jedenfalls aus der beigemengten Schlacke herrührten. Titansäure konnte auch hier, wie oben schon bemerkt wurde, nicht nachgewiesen werden.

3) Der metallische Ueberzug auf der Platinplatte war roth gefärbt und bestand zum gröfsten Theil aus Kupfer und Spuren von Blei, Silber und Wismuth, die noch deutlich und bequem durch Flammenreactionen *) nachgewiesen werden konnten; er wurde in Salpetersäure gelöst, eingedampft, geglüht und das Kupferoxyd gewogen.

Zur Phosphor- und Schwefelbestimmung wurden besondere Portionen Eisen abgewogen, mit Salpetersäure oxydirt, die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak in Ammoniak gelöst und bei Gegenwart von Chlorammonium mit schwefelsaurer Magnesia die Phosphorsäure ausgefällt.

In der anderen Portion wurde nach vollständiger Oxydation mit Salpetersäure und mehrmaligem Eindampfen mit Salzsäure die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt und aus der erhaltenen Menge schwefelsauren Baryts die Menge Schwefel berechnet.

Es ergab sich folgende Zusammensetzung, auf 100 berechnet :

---

*) Flammenreactionen von R. Bunsen, diese Annalen CXXXVIII, 3.

87,997	Eisen
6,555	Mangan
3,758	Kohlenstoff
0,578	Phosphor
0,497	Silicium
0,171	Schwefel
0,127	Calcium
0,120	Kupfer
0,118	Arsen
0,052	Magnesium
0,027	Antimon
Spuren	von Silber, Blei und Wismuth und ein wenig Schlacke
100,00.	

Die Analyse wurde im Laboratorium des Hrn. Geheimerath Bunsen ausgeführt, dem ich hiermit für seinen freundlichen Rath und seine Beihülfe meinen besten Dank ausspreche.

Heidelberg.

Zur Geschichte des Acetylens;

von *M. Berthelot**).

Ich habe angegeben, wie das Acetylen bei der unvollständigen Verbrennung aller aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Gase und Dämpfe sich bildet; aber es ist mir nicht gelungen, es bei der unvollständigen Verbrennung eines Gemisches von Wasserstoff mit kohlenstoffhaltigen aber wasserstofffreien Gasen und Dämpfen, wie z. B. Kohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff und Cyan, zum Vorschein zu bringen. Ich will jetzt untersuchen, ob diese Verschiedenheit im Ver-

*) Bulletin de la société chimique, 1866, V, 169.

halten auch noch fortdauert, wenn die verschiedenen Gase und Dämpfe nicht mehr durch unvollständige Verbrennung, sondern durch den electrischen Funken zersetzt werden.

Alle aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Gase und Dämpfe geben, wenn Funken anhaltend durch sie hindurch schlagen, Acetylen. Ist diefs auch noch der Fall, wenn der Wasserstoff nicht mehr mit dem Kohlenstoff chemisch verbunden, sondern nur mit einem kohlenstoffhaltigen Gas gemischt ist? Ich habe folgende Thatsachen beobachtet.

1) Wenn der Funken durch ein Gemische von Cyan und Wasserstoff schlägt, entsteht wirklich Acetylen. Der Versuch mufs mit einem Apparat von starker Spannung angestellt werden, weil das Gemische von Cyan und Wasserstoff dem Durchgang des Funkens grofsen Widerstand bietet. Man mufs die Platindrähte, zwischen welchen der Funken überschlägt, bis auf einige Millimeter einander nähern. Der zwischen ihnen sich zeigende Funken sieht wie ein breites prächtiges bläuliches Band aus, welches von einer leuchtenden Hülle umgeben ist.

Schon innerhalb weniger Minuten bildet sich eine merkliche Menge Acetylen. Die Bildung dieses Gases geht unter diesen Umständen etwas langsamer vor sich, als aus Kohlenwasserstoffgasen, ohne dafs jedoch hierin eine wirklich wesentliche Verschiedenheit sich ausspräche. Zur Constatirung dieser Bildung absorbirt man das überschüssige Cyan mittelst eines Stückchen befeuchteten Aetzkali's und behandelt das rückständige Gas dann mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Diese Vorsicht ist nothwendig, da das Cyan selbst durch dieses Reagens unter Bildung eines grünlichen Niederschlags absorbirt wird; man mufs es zuerst beseitigen, um das Vorhandensein von Acetylen constatiren zu können.

2) Bei dem Durchschlagen des Funkens durch ein Gemische von Schwefelkohlenstoffdampf und Wasserstoffgas ent-

steht gleichfalls Acetylen. Zugleich scheidet sich Schwefel aus, von welchem ein Theil sich mit den Platindrähten verbindet. Der Funken springt in dieser Mischung leichter über, als in der vorher besprochenen.

Aus dem Schwefelkohlenstoff bildet sich das Acetylen langsamer, als aus dem Cyan; man thut gut daran, die Einwirkung des Funkens 1 bis 2 Stunden lang andauern zu lassen, damit diese Bildung sich recht deutlich zeige. Zur Nachweisung derselben behandelt man das Gasgemische mit einem Stückchen befeuchteten Aetzkali's, wodurch eine kleine Menge Schwefelwasserstoff absorbirt wird. Dann bringt man in die Gasröhre 5 bis 6 Tropfen Alkohol, ohne das Aetzkali herauszunehmen; bei dem Schütteln wird der Schwefelkohlenstoffdampf fast sofort absorbirt. Den Gasrückstand läfst man in eine andere Röhre übertreten, und behandelt ihn hier mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Um das Acetylen deutlich nachzuweisen, darf man dieses Reagens nicht auf einmal in grofser Menge, sondern nur tropfenweise zutreten lassen, bis es über dem Quecksilber eine äufserst dünne Schichte bildet. Die Kupferverbindung des Acetylens entsteht dann rasch an der Oberfläche dieser Schichte, ohne in einer grofsen Menge Flüssigkeit zertheilt zu sein, und ohne dafs man zu befürchten habe, sie werde durch das, in gewisser Menge in der Flüssigkeit immer enthaltene Kupferoxyd weiter oxydirt.

3) Die Bildung des Acetylens aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ist viel schwieriger nachzuweisen. Ein Funkenstrom, welcher während mehrerer Stunden in einem Gemische der beiden Gase unterhalten wird, läfst, wenn nicht besondere Vorsichtsmafsregeln angewendet werden, keine merkliche Spur Acetylen entstehen; das habe ich früher beobachtet und jetzt bestätigt gefunden. Aber der Erfolg meiner neuen Versuche mit Cyan und Schwefelkohlenstoff hat mich ver-

anlafst, die Einwirkung des Funkens auf das Kohlenoxydgas noch einmal zu untersuchen.

Ich dachte, dafs die Bildung des Acetylens gehindert werde durch die des Wassers, welches entsteht gemäfs der Gleichung

$$C_2O_2 + H_2 = C_2 + H_2O_2,$$

und durch die der Kohlensäure, welche durch directe Zersetzung des Kohlenoxyds entsteht :

$$2\,C_2O_2 = C_2O_4 + C_2.$$

Um diese ungünstigen Bedingungen zu beseitigen, habe ich in die das Gasgemische enthaltende Röhre ein oberflächlich sehr schwach benetztes Stückchen Kalihydrat gebracht, welches die Kohlensäure und den Wasserdampf in dem Mafse, wie sie sich bilden, absorbiren kann; auch den Wasserdampf, weil die an der Oberfläche des Aetzkalistückchens entstehende syrupdicke Schichte von Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur nicht Dampf von merklicher Spannung ausgiebt, sondern im Gegentheil auf Gase trocknend einwirkt.

Indem ich auf diese Art mit einem Gemische von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Kohlenoxyd operirte, gelang es mir, die Bildung des Acetylens zu constatiren :

$$2\,C_2O_2 + 3\,H_2 = C_4H_2 + 2\,H_2O_2.$$

Die Dauer des Versuchs mufste, unter Anwendung sehr starker Funken, 10 Stunden betragen, damit das Resultat ein bestimmt wahrnehmbares war. Bei Berücksichtigung, wie schwierig hier die Acetylenbildung erfolgt, läfst sich noch die sofortige Bildung von Acetylen in einem Gase, welches weder Schwefel noch Stickstoff in chemischer Verbindung enthält, bei Einwirkung electrischer Funken als characteristisch für kohlenwasserstoffhaltige Dämpfe und Gase betrachten.

Quantitative Bestimmung des Farbstoffs im Blute durch das Spectrum;

von Dr. *W. Preyer.*

Es wurden bisher nur wenige Versuche angestellt zur Ermittelung der Hämoglobinmenge im Blute, obwohl derartige Versuche von hohem physiologischem und pathologischem Interesse sind. Ohne Zweifel trägt nur der Mangel einer genauen und bequemen Methode die Schuld. Man suchte den Gehalt des Blutes an Hämoglobin (Hämatokrystallin, Hämatoglobulin) zu finden, entweder durch Bestimmung des Eisens im Blute, oder durch die Intensität der Farbe des Blutes nach Verdünnung mit Wasser. F. Hoppe-Seyler hat in der zweiten Auflage seines Handbuchs der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse (Berlin 1865) diese beiden, wie er selbst bemerkt, nicht sehr genauen Methoden angegeben.

Um durch Bestimmung des Eisens den Gehalt des Blutes an Hämoglobin zu finden, wird in gewöhnlicher Weise in einer abgewogenen oder abgemessenen Blutportion das Eisen durch Veraschen und Titriren mit Chamäleon bestimmt. Da nun das krystallinische, bei 100° trockene Hämoglobin, wie Hoppe, C. Schmidt und ich übereinstimmend fanden, 0,42 pC. Eisen enthält, so ist, wenn m das gefundene metallische Eisen in Procenten bedeutet, der Procentgehalt des Blutes an Hämoglobin $= \frac{100\,m}{0,42}$. Die Methode ist, abgesehen von der Unannehmlichkeit und langen Dauer der Veraschung, namentlich defshalb nicht zu empfehlen, weil bei der geringen Menge des im Blute vorhandenen Eisens schon ein

kleiner Fehler in der Bestimmung desselben einen grofsen Fehler in der Bestimmung des Hämoglobins bedingt. Sie setzt ferner voraus, dafs aufser dem Hämoglobin keine Eisenverbindung im Blute vorkommt, was zwar sehr wahrscheinlich aber nicht bewiesen ist. Man findet in der Blutasche Eisenphosphat und freies Eisenoxyd. Das Phosphat bildet sich aber nachweislich erst während des Veraschens. Denn Hoppe fand in der Vogelblutasche nur Eisenphosphat und kein freies Eisenoxyd. Da nun eisenhaltiges Hämoglobin im Vogelblut vorhanden ist, so liegt nicht der mindeste Grund vor zu der Annahme, das kreisende Blut enthalte aufser seinem Farbstoff Eisenphosphat oder eine andere Eisenverbindung. Eben so beim Säugethierblut. Es kann auch hier sämmtliches Eisenphosphat der Asche erst beim Veraschen sich aus dem Eisen des Blutroths gebildet haben, indem der Phosphor des Protagons der Blutkörperchen und des Plasma's sich oxydirte. Endlich ist eine Fehlerquelle noch in dem Umstande gegeben, dafs möglicherweise der Eisengehalt des Hämoglobins verschiedener Thierarten oder Thierklassen verschieden ist. Bei einer Substanz, die je nach der Thierart, aus deren Blut sie gewonnen wurde, verschiedene Löslichkeit, verschiedene Krystallform, Krystallisirbarkeit und wie es scheint verschiedenen Schwefelgehalt zeigt, kann trotz der absoluten Uebereinstimmung des spectroscopischen und qualitativen chemischen Verhaltens auch der Eisengehalt variiren. Es würde dann für jede Thierart der Divisor 0,42 ein anderer werden. Ich habe nun von dieser Möglichkeit, die nicht wahrscheinlich ist, absehend, aus den mir zugänglichen Bestimmungen des Bluteisens das Hämoglobin unter der Voraussetzung, dafs es die einzige Eisenverbindung des Blutes ist, berechnet und folgende Werthe erhalten. — 100 Grm. Blut enthalten :

	Eisen Grm.		Hämoglobin Grm.
Mensch	0,049	D.	11,66 ♀
	0,0506	P.	12,05
	0,0537	P.	12,78
	0,05453	N.	12,98 ♀
	0,05796	R.	13,80
	0,05824	N.	13,86 ♂
	0,063	D.	15,00 ♂
Hund	0,05824	N.	13,86 ♂
	0,05831	N.	13,88
	0,04137	N.	9,85 ♀
Katze	0,04270	N.	10,17
Rind	0,0480	P.	11,43
	0,0492	P.	11,71
	0,0492	P.	11,71
	0,0491	P.	11,69
	0,05019	N.	11,95
	0,0504	P.	12,00
	0,0519	P.	12,36
	0,0540	P.	12,86
	0,0541	P.	12,88
	0,0542	P.	12,90
	0,0537	P.	12,78
	0,0547	P.	13,02
Hammel	0,04697	N.	11,18
	0,02366 (krank)	N.	5,63
Ziege	0,03283	N.	7,82
Pferd	0,04879	N.	11,62
Schwein	0,0506	P.	12,05
	0,0516	P.	12,28
	0,0540	P.	12,86
	0,0544	P.	12,95
	0,0554	P.	13,19
	0,05474	N.	13,03
	0,0592	P.	14,09
	0,0592	P.	14,09
	0,0595	P.	14,17
	0,0595	P.	14,17
	0,0595	P.	14,17
Haushuhn	0,0357	P.	8,50
	0,05355	N.	12,75
Truthahn	0,0333	P.	7,93
	0,0336	P.	8,00
	0,03976	N.	9,47
Hausente	0,0344	P.	8,17
	0,0342	P.	8,14

	Eisen Grm.		Hämoglobin Grm.
Haüsgans . .	{0,0358	P.	8,52}
	0,0368}	P.	8,76}
	0,0347	P.	8,26
	0,05684	N.	13,53
Frosch . .	0,0425	P.	10,12.

Die Eisenbestimmungen stammen von Pelouze 1866 (P.), von Nasse 1842 (N.), von Denis (D.) und Richardson (R.). Die noch besonders mit Klammern { } versehenen Zahlen beziehen sich auf verschiedene Blutproben Eines Individuums, welche unmittelbar nacheinander aufgefangen wurden; ♂ bedeutet männlich, ♀ weiblich.

Die Zusammenstellung zeigt, dafs Fehler von 0,001 pC. in der Eisenbestimmung einen Fehler von $^1/_4$ pC. in den Hämoglobinbestimmungen bedingen. Der gröfste Fehler, der bei Pelouze vorkommt, ist 0,0014 pC., entsprechend einem absoluten Fehler von 1,4 Milligramm (da Pelouze 100 Grm. Blut in Arbeit nahm) und entsprechend einem Unterschied von 0,33 pC. Hämoglobin. Im Ganzen ist aber die Uebereinstimmung der von Pelouze gefundenen Zahlen eine sehr befriedigende, und man kann künftig Unterschiede von mehr als 0,0028 pC. in der Eisenbestimmung des Blutes, wenn 100 Grm. Blut verascht werden, nicht von Versuchsfehlern ableiten, wenigstens nicht wenn die Titrirmethode angewandt wird.

Um durch die Intensität der Farbe des mit Wasser verdünnten Blutes den Hämoglobingehalt zu finden, braucht man: 1) eine Hämoglobinlösung von bekannter Concentration; 2) zwei Hämatinometer und Mefsröhren. In das eine Hämatinometer (ein Glasgefäfs mit planparallelen Wandungen, die 1 CM. von einander abstehen) wird die verdünnte Hämoglobinlösung, deren Concentration bekannt ist, gebracht, in das andere eine kleine abgemessene Menge einer aus einem bekannten Volumen Blut und einem bekannten

Volumen Wasser bestehenden Blutlösung. Letztere wird nun so lange mit Wasser verdünnt, bis die Farbe der Mischung genau dieselbe wie die der Hämoglobinlösung ist. Da man auf diese Weise findet, wie viel Wasser w die abgewogene Blutmenge b erfordert, um der Hämoglobinlösung von k pC. Hämoglobin in der Farbe gleichzukommen, so hat man den Procentgehalt x des Blutes an Hämoglobin : $x = \frac{k(b + w)}{b}$. Das Verfahren hat mancherlei Nachtheile. Die Normalhämoglobinlösung mufs sehr häufig, wenn niedrige Temperatur nicht herstellbar, sogar von Tag zu Tag neu bereitet werden, weil sie sich nur kurze Zeit unzersetzt hält. Die Darstellung des reinen Hämoglobins ist überdiefs zeitraubend. Diesen vom Erfinder der Methode selbst (Hoppe, a. a. O.) geäufserten Bedenken möchte ich noch eines anreihen. Nicht jedes Auge ist für höchst feine Farben- oder Farbenintensitätsunterschiede so empfindlich, wie es hier verlangt wird. Die Lösungen müssen sehr verdünnt sein, um den Vergleich nicht illusorisch zu machen, und selbst dann ist nur der Geübte im Stande, feine Nuancen mit Sicherheit zu unterscheiden.

Frei von dem erstgenannten Nachtheil ist die von Hoppe vorgeschlagene Modification dieses Verfahrens, welche darin besteht, dafs man statt der Normalhämoglobinlösung eine Normalhämatinlösung sich bereitet und behufs des Farbenvergleiches erst sämmtliches Hämoglobin in Hämatin überführt. Es geschieht dieses durch Erwärmen des abgewogenen Blutes mit Essigsäure und Uebersättigen mit verdünnter Natronlauge nach dem Erkalten. Bestimmt man nun das Wasservolum w, welches dieser Lösung zugesetzt werden mufs, damit sie dieselbe Färbung erhält, wie eine ein für allemal bereitete Hämatinlösung von bekannter Concentration k, so ist, wenn b die abgewogene Blutmenge bedeutet, das

aus dieser erhaltene Hämatin $= \frac{k(b+w)}{b}$ pC. Da das Hämatin 8,95 pC. Eisen enthält, so entspricht $\frac{8,95}{0,42}$ Hämatin 1 Hämoglobin und der Procentgehalt des Blutes an Hämoglobin ist $= 21,31 \frac{k(b+w)}{b}$. Dieses Verfahren hat denselben Nachtheil, wie das eben erwähnte: den, dafs man Farbenintensitätsunterschiede nicht leicht sicher erkennt. Aufserdem ist wohl ein Zweifel gestattet, ob in jedem Falle bei der Behandlung des Blutes in der angegebenen Weise sämmtliches Hämoglobin in Hämatin übergeführt, und ob wirklich die theoretische Menge Hämatin in jedem einzelnen Versuche geliefert wird. Ein Versuch von Hoppe selbst (Virchow's Archiv XXIX, 600; 1864) spricht nicht gerade zu Gunsten dieser Ansicht. Jedenfalls bedarf die Unterstellung, bevor eine quantitative Methode darauf gegründet wird, eines Beweises. Endlich ist bei der Berechnung vorausgesetzt, das Hämoglobin jeder zu untersuchenden Blutart habe denselben Eisengehalt. Ist diefs nicht der Fall, so erhält nur der Coëfficient 21,31 einen anderen Werth und es erwächst hieraus kein Fehler. Mittelst dieses und des eben erwähnten Verfahrens wurden bis jetzt nur drei Versuche ausgeführt. Durch Vergleich des verdünnten Blutes mit einer Normalhämoglobinlösung fand Hoppe in 100 Grm. entfaserten Hundeblutes 13,79 Grm. Hämoglobin und durch Vergleich der Hämatinlösungen fand er in 100 Grm. Hühnerblut 11,39 Grm. Ein zweiter Versuch mit demselben Blute ergab 11,54 pC.

Da also die bisherigen Methoden zur Bestimmung des Hämoglobins im Blute unzuverlässig sind und zum Theil auf unbewiesenen Voraussetzungen ruhen, so stellte ich mir die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, mittelst dessen man genau und schnell, ohne grofse Uebung, namentlich zu physiologi-

schen und pathologischen Zwecken, die Menge des Blutroths in irgend einem Blute bestimmen kann. Ich glaube, dafs meine Methode, welche, so viel ich weifs, der erste erfolgreiche Versuch einer Anwendung der Spectralanalyse zu quantitativen Bestimmungen ist, den genannten Anforderungen vollkommen entspricht. Sie beruht darauf, dafs concentrirte Hämoglobinlösungen in einer gewissen Flüssigkeitsschicht auch bei starker Beleuchtung für alle Strahlen, mit Ausnahme der rothen, undurchgängig sind, während weniger concentrirte Lösungen in derselben Schicht neben Roth und Orange namentlich einen Theil des Grün unabsorbirt lassen. Verdünnt man daher eine abgemessene Blutmenge vor dem Spalt des Spectralapparates so lange mit Wasser, bis im Spectrum Grün auftritt, so kann man, wenn ein für allemal der Gehalt einer Hämoglobinlösung, die gerade Grün unter denselben Bedingungen durchläfst, bestimmt worden ist, mit Leichtigkeit den Procentgehalt jedes Blutes an Hämoglobin finden. Ist k der Gehalt der Hämoglobinlösung, w das zugesetzte Wasservolum, b das abgemessene Blutvolum, so ist der Procentgehalt x des Blutes an Hämoglobin :

$$x = \frac{k\,(w + b)}{b},$$

oder wenn b = 0,500 CC. :

$$x = k\,(1 + 2\,w),$$

wie eine einfache Ueberlegung zeigt.

Man braucht, um diese Methode zu handhaben :

1) Einen Bunsen-Kirchhoff'schen Spectralapparat ohne Scala.

2) Eine fein graduirte, genau calibrirte Burette und eben solche Pipette, welche in $^1/_{100}$ CC. getheilt sind; oder wenigstens $^1/_{100}$ mit Sicherheit zu schätzen gestatten.

3) Eine constante Lichtquelle.

Aufserdem mufs man ein für allemal k experimentell bestimmen. Diefs geschieht, indem man sich aus noch feuchtem umkrystallisirtem Hämoglobin eine Lösung darstellt, welche für einen bestimmten Spectralapparat, eine bestimmte Lichtquelle, eine bestimmte unveränderliche Flüssigkeitsschicht (1 CM.), eine bestimmte unveränderliche Entfernung von dem stets gleich grofsen Spalte im Spectrum gerade Grün (zwischen den Fraunhofer'schen Linien E und F in der Gegend von b) auftreten läfst, so zwar, dafs durch die geringste Erhöhung der Concentration dieses Grün ausgelöscht wird und durch die geringste Verminderung derselben der grüne Streifen an Intensität und dann Breite gewinnt. Ich versuchte Anfangs statt dieses Kennzeichens ein anderes. Ich verdünnte so lange das Blut, bis die beiden Absorptionsstreifen des sauerstoffhaltigen Hämoglobins (Oxyhämoglobins) getrennt erschienen. Die erstere Probe ist aber noch etwas schärfer. Das erste Auftreten des Grün in dem vorher ganz dunkelen Theil des Spectrums fällt mehr in die Augen.

Ist k durch Trocknen der Lösung über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum, Trocknen bei 100° und Wägen des Rückstandes genau bestimmt (ich finde k = 0,8 pC.), so hat man nur dafür zu sorgen, dafs bei jedem einzelnen Versuche Nichts verändert werde, was keine Schwierigkeiten hat. Die durchstrahlte Flüssigkeitsschicht, die Weite des Spaltes, die Entfernung der unveränderlichen Lichtquelle und des Hämatinometers vom Spalte, die Stellung des Prisma's müssen constant bei jedem Versuche sich gleich bleiben. Um vom Witterungswechsel nicht abhängig zu sein, wählte ich statt des directen Sonnenlichtes eine höchst gleichmäfsige Petroleumflamme. Damit nicht neben den von dieser Flamme ausgehenden Strahlen diffuses Tageslicht wechselnder Intensität durch die Lösung gehe, ist es zweckmäfsig, in einem Raume zu experimentiren, in welchem die Petroleumflamme die einzige Lichtquelle ist. Ich verfahre in folgender Weise :

Mit einer vortrefflich gearbeiteten, in $^1/_{100}$ CC. getheilten Pipette von **Geissler**, welche mit grofser Bequemlichkeit 0,001 CC. zu schätzen erlaubt, da der Abstand eines Theilstrichs vom anderen etwa $3^1/_2$ MM. beträgt, wird eine geringe Menge anhaltend mit atmosphärischer Luft geschüttelten und geschlagenen frischen Blutes abgemessen und in ein Hämatinometer gebracht, dessen planparallele Glaswandungen genau 1 CM. von einander abstehen. Hierauf lasse ich aus einer in $^1/_{10}$ CC. getheilten Burette, welche $^1/_{100}$ CC. zu schätzen gestattet, so lange destillirtes Wasser zutröpfeln, während mit einem Elfenbein- oder Glasstäbchen umgerührt wird, bis aufser dem sehr bald nach dem Verdünnen sichtbar werdenden Roth im Spectrum auch Grün auftritt. Ist dieser Augenblick erreicht, so wird das verbrauchte Wasservolumen abgelesen und, wie angegeben, mit dem früher ein für allemal bestimmten k und dem durch Messung bekannten Blutvolumen der Procentgehalt an Hämoglobin gefunden.

Die Methode ist von einer sehr grofsen Genauigkeit und bietet aufserdem den Vortheil, wenig Zeit in Anspruch zu nehmen. Auch dem wenig Geübten ist sie leicht ausführbar und kann diagnostisch verwerthet werden, in Spitälern ebensowohl wie im Laboratorium.

Ein Fehler könnte möglicherweise eingeführt werden, wenn nicht sämmtliches Hämoglobin vor der Untersuchung zu Oxyhämoglobin oxydirt worden wäre. Alle bisherigen Erfahrungen aber sprechen entschieden dafür, dafs allein durch das Schlagen des Blutes an der Luft das Hämoglobin mit Sauerstoff gesättigt wird, und selbst wenn es nicht der Fall wäre, ist es noch fraglich, ob ein Fehler dadurch eingeführt würde, denn auch das sauerstofffreie Hämoglobin läfst die grünen Strahlen von der Brechbarkeit der Linie b unter den gegebenen Bedingungen unabsorbirt durch. Ueberdiefs kann man sich ganz sicher stellen durch Sättigen des

Blutes mit Kohlenoxyd., was schon defshalb vortheilhaft ist, weil sich Kohlenoxydblut länger unzersetzt hält, als mit Sauerstoff gesättigtes Blut, somit nicht sofortige Untersuchung erheischt.

Will man den Gehalt nicht von 100 CC., sondern von 100 Grm. Blut an Hämoglobin kennen lernen, so ist nur eine pyknometrische Bestimmung des specifischen Gewichtes erforderlich.

Besondere Vorsichtsmafsregeln hat man bei Anwendung dieses Verfahrens nur sehr wenige zu beobachten. Es darf natürlich das zu untersuchende Blut mit keinem feuchten Gegenstande in Berührung kommen und mufs doch vor Verdunstung geschützt werden, damit seine Concentration sich gleich bleibt. Es mufs ferner vor dem Abmessen jeder einzelnen Blutprobe das Blut gehörig umgerührt werden, einmal damit der Zutritt des Sauerstoffs der Luft erleichtert sei, und dann namentlich damit die Blutkörperchen sich nicht senken. Man erhält sonst oben blutrotharme und unten farbstoffreiche Schichten. Ferner ist es durchaus nöthig, während das Wasser in das die abgemessene Blutmenge enthaltende Hämatinometer tropft, die Lösung fortwährend umzurühren, damit die Blutkörper sich vollständig auflösen und die Mischung durchaus homogen und durchsichtig werde. Endlich ist es unzweckmäfsig oder geradezu fehlerhaft, das Blut nach dem Entfasern zu coliren oder zu filtriren, um es von dem ausgeschiedenen Fibrin zu trennen, denn dieses hält sehr bedeutende Mengen der rothen Blutkörperchen zurück. Der Unterschied des Hämoglobingehaltes filtrirten und nicht filtrirten Blutes kann leicht 1 pC. übersteigen. Ganz frisches geschlagenes Hahnenblut lieferte mir 9,33 pC. Hämoglobin; als es aber durch sehr grobes Löschpapier filtrirt worden war, erhielt ich nur 8,04 und 8,14 pC. Uebrigens läfst schon die intensive Färbung der Fibrinflocken und Fibrinfäden auf

einen Unterschied filtrirten und nicht filtrirten Blutes bezüglich der Blutkörperchenmenge schliefsen. Der Faserstoff wirkt selbst als Filter. Wie unerläfslich es ist, das Hämatinometer vor dem jedesmaligen Gebrauch vollkommen zu trocknen und von jeder Spur Blut zu befreien, brauche ich kaum zu erwähnen. Die Pipette mufs mit dem zu untersuchenden Blute ausgespült werden.

Hier einige Versuche. Die Zahlen 1) bis 10) bezeichnen Individuen, die Buchstaben a. bis f. Versuche, die mit ein und demselben Blut angestellt wurden. In der zweiten Columne ist angegeben, wie viel metallisches Eisen 100 CC. Blut enthalten müssen, um dem gefundenen Hämoglobingehalt zu genügen. Die Werthe für das Eisen wurden gefunden durch Multiplication der Werthe für das Hämoglobin mit 0,0042. Die übrigen Zahlen bedürfen keiner Erläuterung.

Versuchsthier		In 100 CC. Blut Hämoglobin in Grm.	In 100 CC. Blut Eisen in Grm.	Angewandte Blutmenge in CC.	Wasservolum in CC.	k
1) Sehr kleiner Hund ♂	a.	13,12	0,05510	0,500	7,70	0,8
	b.	13,21	0,05590	0,500	7,82	
	c.	13,36	0,05611	0,700	10,99	
	d.	13,46	0,05653	0,600	9,50	
	e.	13,21	0,05548	0,551	8,54	
Mittel		13,29	0,05582	—	—	
2) Feister Hammel ♀	a.	11,53	0,04842	0,500	6,71	0,8
	b.	11,17	0,04691	0,500	6,48	
	c.	11,18	0,04695	0,600	8,44	
	d.	11,14	0,04678	0,600	8,28	
	e.	11,11	0,04666	0,682	9,39	
Mittel		11,22	0,04712	—	—	
3) Ochse	a.	13,48	0,05661	0,502	7,96	0,8
	b.	13,71	0,05758	0,500	8,07	
	c.	13,78	0,05787	0,600	9,74	
	d.	13,33	0,05599	0,558	8,74	
	e.	13,95	0,05859	0,500	8,22	
Mittel		13,65	0,05733	—	—	

Versuchsthier		In 100 CC. Blut Hämoglobin in Grm.	In 100 CC. Blut Eisen in Grm.	Angewandte Blutmenge in CC.	Wasservolum in CC.	k
4) Kalb ♂ (10 Tage alt)	a.	10,64	0,04468	0,569	7,01	0,8
	b.	10,12	0,04250	0,712	8,30	
	c.	10,68	0,04485	0,629	7,77	
	d.	10,56	0,04435	0,581	7,09	
	e.	10,40	0,04368	0,686	7,62	
	f.	10,11	0,04246	0,791	9,21	
Mittel		10,42	0,04375	—	—	
5) Schwein ♂ (8 Monate alt)	a.	14,13	0,05934	0,540	9,00	0,8
	b.	14,03	0,05893	0,450	7,44	
	c.	14,80	0,06216	0,534	9,35	
	d.	14,38	0,06018	0,591	10,00	
	e.	14,54	0,06107	0,679	11,68	
Mittel		14,36	0,06031	—	—	
6) Ratte ♀	a.	8,68	0,03645	0,570	6,73	0,8
	b.	9,02	0,03788	0,318	3,27	
Mittel		8,85	0,03717	—	—	
7) Junger, nicht ausgewachsener Hahn ♂	a.	9,04	0,03796	0,625	6,29	0,8
	b.	9,00	0,03780	0,434	4,33	
Mittel		9,02	0,03788	—	—	
8) Desgl. ♂		9,33	0,03918	0,552	5,75	0,8
9) Desgl. ♀	a.	9,92	0,04166	0,500	5,70	0,8
	b.	9,83	0,04286	0,868	9,53	
	c.	9,78	0,04107	0,690	7,58	
Mittel		9,84	0,04134	—	—	
10) Junge, nicht ausgewachsene Ente ♀	a.	9,42	0,03956	0,500	5,39	0,8
	b.	9,16	0,03847	0,716	7,31	
Mittel		9,29	0,03902	—	—	

Aufser diesen Versuchen habe ich einige mit gröfseren Mengen angestellt und die Grenzwerthe ermittelt, zwischen denen der Hämoglobingehalt des Blutes liegen mufste. So zeigte es sich, dafs 100 CC. Ochsenblut mehr als 150 und weniger als 175 CC. Wasser erforderten, d. h. dafs 100 CC. Blut zwischen 12,8 und 14,8 Grm. Hämoglobin enthalten mufsten, und dgl. mehr.

Stellen wir die nach verschiedenen Methoden mit dem Blute derselben Thierart erhaltenen Werthe zusammen, so ergiebt sich :

Hundeblut :

Aus dem Eisen . . . . 13,8 Grm. in 100 Grm.
Nach der Färbemethode . . . . . 13,8 Grm. in 100 Grm.
Durch das Spectrum . . . . 13,3 Grm. in 100 CC.

Hammelblut :

Aus dem Eisen . . . . 11,2 Grm. in 100 Grm.
Durch das Spectrum . . . . 11,2 Grm. in 100 CC.

Ochsenblut :

Aus dem Eisen . . . . 11,4 bis 13,0 in 100 Grm.
Durch das Spectrum . . . . 13,6 Grm. in 100 CC.

Schweineblut :

Aus dem Eisen . . . . 12,0 bis 14,1 in 100 Grm.
Durch das Spectrum . . . . 14,3 Grm. in 100 CC.

Hahnenblut :

Aus dem Eisen . . . . 8,5 u.? 12,7 in 100 Grm.
Nach der Färbemethode . . . . . 11,4 Grm. in 100 Grm.
Durch das Spectrum . . . . . . 9,0 bis 9,8 in 100 CC.

Ente :

Aus dem Eisen . . . . 8,1 Grm. in 100 Grm.
Durch das Spectrum . . . . 9,3 Grm. in 100 Grm.

Eine gröfsere Uebereinstimmung ist nicht wohl zu erwarten, wenn man bedenkt, dafs die Menge des Hämoglobins im Blute nicht nur bei verschiedenen Thierarten verschieden ist, sondern auch bei derselben Art und bei ein und demselben Individuum variiren kann. Alter, Geschlecht, Gröfse, Nahrung, Krankheiten und eine Reihe anderer Einflüsse sind ohne Zweifel dabei zu berücksichtigen. Soviel geht aber unzweifelhaft aus meinen Versuchen hervor, dafs *das Hämoglobin die einzige Eisenverbindung des Blutes* ist, wenn, was sehr wahrscheinlich, sein Eisengehalt stets 0,42 pC. beträgt. Da die durch Veraschen des Blutes und Titriren gefundenen Eisenmengen die durch das Spectrum gefundenen bei derselben Thierart nur in einem ohnehin zweifelhaften Falle (Hahn) übersteigen, sonst ihnen nicht gleichkommen, so bleibt für andere Verbindungen im Blute neben dem Hämoglobin

kein Eisen übrig. Somit können die oben aus dem Eisengehalte des Blutes berechneten Werthe für das Hämoglobin von dieser Seite nicht angegriffen werden. Aber auch der andere Fehler, der ihnen möglicherweise anhaften könnte, der vielleicht verschiedene Eisengehalt des Hämoglobins je nach der Thierart, scheint wenig gegründet, wenn man erwägt, dafs Hoppe in dem Hämoglobin aus Menschenblut, aus Hundeblut und aus Ochsenblut gleichviel Eisen (0,42 pC.) und in dem aus Gänseblut 0,413 pC. fand.

Es liegt auf der Hand, dafs das hier beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Farbstoffs im Blute in ähnlicher Weise benutzt werden kann zur quantitativen Bestimmung anderer Farbstoffe in Lösung, z. B. Anilinroth, Carmin.

Bonn, am 8. August 1866.

Platinür-Natrium-Hyposulphit;

von *P. Schottländer.*

Herr Dr. Birnbaum, Assistent der Chemie am chemischen Laboratorium des hiesigen Polytechnikums, welcher seit längerer Zeit mit der Untersuchung der Verbindungen der Platinmetalle beschäftigt ist, veranlafste mich, folgende Arbeit zu unternehmen, da von der unterschwefligen Säure sich ableitende Combinationen des Platins bisher nicht bekannt waren.

Das unterschwefligsaure Natron, welches gewöhnlich als Ausgangspunkt zur Darstellung der unterschwefligsauren Salze mit schwermetallischer Base dient, liefert bei seiner Einwirkung auf Platinchlorid nach Zusatz von Salzsäure Ein-

fach-Schwefelplatin *). Knop benutzt das so erhaltene Schwefelplatin zur Darstellung des Kaliumplatincyanürs **).

Wenn man in eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron bei gewöhnlicher Temperatur *Platinsalmiak* einträgt, so löst sich dieser rasch zu einer anfangs klaren, blafsgelblichen Flüssigkeit. Beim weiteren Eintragen von Platinsalmiak wird jedoch die Lösung trübe, zeigt alkalische Reaction und nimmt bald, selbst beim Stehen in einem verschlossenen Kolben, eine tiefbraune Farbe an, indem Schwefel, der etwas Platin enthält (3 pC.), niederfällt.

Die braune Lösung trocknet über Schwefelsäure allmälig zu einer festen schwarzen Masse ein, die mit Salmiakkrystallen gemengt ist und die sich in Wasser wieder vollkommen mit höchst intensiv brauner Farbe löst. Durch Salzsäure wird aus dieser Lösung unter Entwickelung von schwefliger Säure Schwefelplatin gefällt.

Bei der eben beschriebenen Operation scheint sich zwar Anfangs ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Platinoxydul und unterschwefligsaurem Natron zu bilden; aber die Schwefelausscheidung und die rasch erfolgende Zersetzung lassen eine Reindarstellung desselben auf diesem Wege nicht wohl als möglich erscheinen. Es wurde defshalb die Anwendung des *Ammoniumplatinchlorürs* ($PtCl^2 + 2 NH^4Cl$) versucht. Ueber die Darstellung dieses Salzes möge hier zunächst einiges eingeschaltet werden.

Magnus bereitet dasselbe durch Auflösen von Platinchlorür in Salzsäure und Eintragen von Salmiak, Peyrone ***) durch Sättigen einer Lösung von Platinchlorür in Salzsäure

---

*) Vohl, Journ. f. pract. Chem. LXVII, 178.

**) Chem. Centralblatt 1859, S. 17.

***) Diese Annalen LV, 205.

mit kohlensaurem Ammoniak, endlich Claus durch Reduction einer Platinchloridlösung in der Siedehitze mittelst schwefliger Säure und Zusatz von Salmiak.

Das Salz läfst sich aber auch direct aus dem Platinsalmiak durch Reduction mit schwefliger Säure darstellen. Zu dem Zweck trägt man in wässerige schweflige Säure unter Erwärmen auf etwa 75° so lange Platinsalmiak ein, als sich noch etwas löst. Dann filtrirt man den überschüssigen Platinsalmiak ab, dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein, bis ein auf eine Glasplatte gebrachter Tropfen Krystallnadeln giebt, und läfst über Schwefelsäure krystallisiren. Das Salz wird so in prachtvoll rothen glänzenden Prismen und Blättchen erhalten. Man hat bei dieser Darstellungsweise nur darauf zu achten, dafs die Lösung vor dem Filtriren auch wirklich mit Platinsalmiak gesättigt war, was sich schon durch die rothe Färbung derselben zu erkennen giebt. Enthält dieselbe nach dem Filtriren einen erheblichen Ueberschufs von schwefliger Säure, so zeigt sie eine gelbe Farbe und giebt nach dem Eindampfen und Verdunsten über Schwefelsäure ein gelbes Salz, gemengt mit nur wenig Ammoniumplatinchlorür. Diefs gelbe Salz, das Platin, Ammonium, Chlor und schweflige Säure enthält, gehört wahrscheinlich zur Categorie jener Verbindungen von schwefligsaurem Platinoxydul mit Chloralkalien, von denen Claus einige durch Behandeln von Platinchlorid mit schwefliger Säure und Neutralisiren der entfärbten Lösung mit Kali erhalten, aber nicht näher untersucht hat *).

Die auf obige Weise erhaltenen Krystalle von Ammoniumplatinchlorür wurden nun zerrieben und in eine concen-

*) Diese Annalen LXIII, 357. Die Untersuchung dieser Verbindungen wird im Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe noch fortgesetzt.

trirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron eingetragen. Das Salz löste sich sehr leicht mit gelber Farbe. Darauf wurden 2 bis 3 Vol. absoluten Alkohols zugesetzt. Es schied sich eine schwere gelbe ölige Flüssigkeit aus, die nach kurzer Zeit zu einer schwefelgelben krystallinischen Masse erstarrte. Die darüber stehende farblose Flüssigkeit wurde abgegossen, das Salz in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit so viel Alkohol versetzt, dafs dieselbe noch eine schwach gelbliche Farbe zeigte, also noch nicht alles Platinsalz gefällt war. Dieses schied sich wieder ölförmig ab und erstarrte erst später krystallinisch. Hierauf wurde die Fällung mit Alkohol noch ein drittes Mal in derselben Weise wiederholt, die Salzmasse mit absolutem Alkohol abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene Präparat war gelblich, an einigen Stellen schwach gebräunt; unter dem Mikroscop liefs dasselbe keine deutlichen Krystalle erkennen.

Die Analyse führte zu der Formel $\left.\begin{matrix}\overset{''}{Pt} \\ Na^6 \\ (S^2O)^4\end{matrix}\right\} O^8 + 10\,H^2O$.

		Gefunden	Berechnet
Pt	197,4	20,31 pC.	20,49 pC.
6 Na	138	15,50 „	14,32 „
8 S	256	27,06 „	26,57 „
10 H^2O	180	17,66 „	18,68 „

Das Salz war also Platinür-Natrium-Hyposulphit.

Die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werthen deuten darauf hin, dafs das Salz noch mit unterschwefligsaurem Natron verunreinigt war, das in Alkohol bekanntlich sehr wenig löslich ist, und diese Abweichungen sind zu gering, als dafs über die Existenz des Salzes noch ein Zweifel vorhanden sein könnte.

Das Salz löst sich äufserst leicht in Wasser. Salzsäure verändert die Lösung in der Kälte nur sehr langsam, beim

Erhitzen fällt sogleich Schwefelplatin unter Entwickelung non schwefliger Säure. Aetznatron bewirkt selbst beim Kochen der Lösung keine Veränderung. Durch Schwefelwasserstoff wird das Platin weder aus neutraler, noch aus salzsaurer (kalter) Lösung daraus gefällt.

Abgesehen vom Krystallwasser ist das Platinür-Natrium-Hyposulphit ganz correspondirend dem Aurür-Natrium-Hyposulphit, $\left.\begin{matrix} \overset{''}{Au} \\ Na^6 \\ (S^2\Theta)^4 \end{matrix}\right\} \Theta^8 + 8\, H^2\Theta$, zusammengesetzt, welches letztere bekanntlich direct aus dem Goldchlorid durch Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron und Fällen mit Alkohol dargestellt werden kann.

Carlsruhe, Juli 1866.

Ueber die Isomerie in der Allylreihe;

von *A. Oppenheim* *).

Als die Allylverbindungen durch Berthelot und de Luca und durch Cahours und Hofmann entdeckt wurden, beschäftigte die Frage nach der Isomerie die Chemiker weniger wie jetzt, und man hat seitdem oft die Jod-, die Brom- und die Chlorverbindung des Allyls als Jod-, Brom- und Chlorpropylen bezeichnet. Es liegt jetzt Anlafs vor zu der Untersuchung, ob diese Benennungen wirklich synonyme sind, oder ob zwischen den Substitutionsproducten des Propylens und jenen ätherartigen Verbindungen des Allyls einer der Fälle von Isomerie statthat, wie deren jetzt

*) Aus den Comptes rendus (LXII, 1085) mitgetheilt.

fortwährend interessante und unvorhergesehene gefunden werden.

Von den Substitutionsproducten des Propylens ist das Chlorpropylen am Besten bekannt und am Leichtesten darzustellen, seitdem Friedel die Identität desselben mit einem der Producte der Einwirkung des Acetons auf das Phosphorsuperchlorid nachgewiesen hat. Es blieb noch übrig, ein Verfahren zur leichten Darstellung des Allylchlorürs aufzufinden, das bis jetzt nur aus dem Allylalkohol erhalten worden war, welche langwierige und kostspielige Darstellungsweise die Eigenschaften dieses Körpers bis jetzt nicht untersuchen liefs.

Ich habe ein solches Verfahren gefunden, davon ausgehend, dafs die Aether Salze sind, und Berthollet's Gesetz auf die Zersetzung der Aether durch die Metallsalze in seiner ganzen Allgemeinheit anwendend.

Wird oxalsaures Allyl mit einer alkoholischen Lösung von Chlorcalcium gemischt in einem geschlossenen Gefäfse auf 100° erhitzt, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag von oxalsaurem Calcium. Man braucht nur Wasser zuzusetzen und im Wasserbade zu destilliren, um, mit dem zuerst Uebergehenden, das bei dieser Operation gebildete Allylchlorür zu erhalten.

Aber ein noch einfacheres Verfahren zur Darstellung dieses Aethers gründet sich auf die grofse Verwandtschaft des Quecksilbers zum Jod. Mischt man Allyljodür mit einem gleichen Volum gewöhnlichen Alkohols und mit einem geringen Ueberschufs von Quecksilberchlorid, so beobachtet man eine sehr starke Wärmeentwickelung und die Umwandlung des Quecksilbersalzes zu rothem Jodid. Man läfst erkalten, unter Verdichtung der Dämpfe mittelst eines Liebig'schen Kühlapparates, und destillirt; durch Zusatz von Wasser zu dem, gut erkalteten, Destillat scheidet man von dem Al-

kohol eine aufschwimmende Flüssigkeit, die bei der Destillation zwischen 40 und 75° übergeht. Die ersten Portionen sind theilweise löslich in Wasser; ihr Geruch und ihre Analyse zeigen, dafs sie gewöhnlichen Aether enthalten. Die letzten Portionen geben bei der Analyse Zahlen, welche sich der Zusammensetzung des Allyläthyläthers nähern. Der gröfste, zwischen 43 und 50° übergehende Theil ist fast reines Allylchlorür. — Die eben beschriebene Operation läfst also die folgenden Reactionen stattfinden:

$$2\,C_3H_5J + HgCl_2 = HgJ_2 + 2\,C_3H_5Cl;$$
$$C_3H_5Cl + C_2H_6O = (C_3H_5)(C_2H_5)O + HCl;$$
$$HCl + C_2H_6O = H_2O + C_2H_5Cl;$$
$$C_2H_5Cl + C_2H_6O = (C_2H_5)_2O + HCl;$$
$$HCl + (C_3H_5)(C_2H_5)O = C_3H_5Cl + C_2H_6O.$$

Es gelingt leicht, durch fractionirte Destillation reines Allylchlorür abzuscheiden, welches zwischen 44 und 45° siedet. Sein spec. Gewicht bei 0° ist = 0,9340.

Der Siedepunkt des Allylchlorürs liegt um 19° höher als der des Chlorpropylens C_3H_5Cl; das letztere, nach Friedel's Verfahren erhalten, welcher bei dieser Gelegenheit seine Untersuchungen bestätigt hat, siedet bei 25,5°; sein specifisches Gewicht wurde sehr nahe eben so grofs wie das des Allylchlorürs, nämlich 0,9307 gefunden.

Diese beiden Körper sind also isomer. Diefs ergiebt sich auch aus ihren Reactionen. Das Chlorpropylen wandelt sich bei Behandlung mit Natriumäthylat bei 120° bekanntlich vollständig zu Allylen um. Das Allylchlorür hingegen wirkt auf alkoholische Kalilösung schon unterhalb 100° ein und bildet dabei (wie diefs auch das Allyljodür thut) nur Allyläthyläther.

Der Wasserstoff ist in den Allylätherarten stärker an den Kohlenstoff gebunden als in den Propylenverbindungen. Man kann ihn davon nur durch die vollständige Zerstörung

des Allylmoleculs abscheiden. So erhält man bei dem Durchleiten von Allyljodürdampf durch eine mit Aetzkalk gefüllte und bis nicht ganz zum Dunkelrothglühen erhitzte Röhre keine Spur Allylen, sondern Aethylen, Propylen und Kohlenstoff.

Endlich vereinigen sich die Substitutionsproducte des Propylens schwierig mit anderen nicht gesättigten Verbindungen. Die mit ihnen isomeren Verbindungen aus der Allylreihe hingegen geben leicht durch directe Addition neue Verbindungen, welche ich bald kennen zu lehren gedenke.

Die Einwirkung des Quecksilberchlorids auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale scheint allgemein stattzufinden. Ich habe in derselben Weise Amylchlorür und Aethylchlorür erhalten. Das Quecksilbercyanür gab mir bei der Behandlung mit alkoholischer Lösung von Aethyljodür, Cyanwasserstoffsäure und gewöhnlichen Aether.

Kupferperoxydhydrat;

von *C. Weltzien.*

Thénard beschreibt ein Kupferperoxyd, welches er durch Einwirkung von sehr verdünntem Wasserstoffperoxyd auf Kupferoxydhydrat bei 0°, oder durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd zu Kupfersulphat und nachherige Fällung mittelst Kaliumhydrat erhielt *). Böttger stellte wohl dieselbe Verbindung durch Einwirkung einer Lösung von Calcium-Hypochlorit auf Kupferhydrat dar **).

*) L. Gmelin, Handbuch der Chemie, 4. Aufl., Bd. III, S. 386.

**) Mittheil. des physikal. Vereins zu Frankfurt 1866.

Setzt man Wasserstoffperoxyd zu einer Lösung von Kupferammonium-Sulphat, so wird mit Lebhaftigkeit Sauerstoffgas entwickelt und es entsteht ein olivengrüner Niederschlag, welcher wohl identisch ist mit dem Kupferperoxyd von Thénard. Derselbe trocknet an der Luft unter bedeutender Volumabnahme zu einer braungrünen Masse zusammen.

0,7312 Grm. dieses über Schwefelsäure getrockneten Niederschlags ergaben meinem Assistenten, Herrn Swiontkowsky:

Wasser	0,1103 Grm.
Kupferoxyd	0,4679 „
Kieselsäure	0,0748 „
Sauerstoff (Verlust)	0,0782 „
	0,7312 Grm.

Die Kieselsäure war der Fällung beigemengt und stammt aus dem Wasserstoffperoxyd, welches aus rohem Baryumperoxyd mittelst Kohlensäure dargestellt worden war.

Nach eben angeführter Analyse verhält sich der durch Verlust ermittelte Sauerstoff zum Kupferoxyd und Wasser wie 1 : 1,2 : 1,24, und der Verbindung käme die Formel H^2CuO^3 *) zu, welche verlangt:

		gefunden
CuO	69,91	71,28
H^2O	15,92	16,80
O	14,17	11,92.

Bei einem so zersetzlichen Körper können die gefundenen Werthe nur annähernde sein und defshalb wurde eine Wiederholung der Analyse unterlassen.

Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure giebt derselbe Cupridchlorür, Wasserstoffperoxyd, Wasser und eine kleine Menge von freiem Sauerstoff, demnach:

$$H^2CuO^3 + 2\,HCl = CuCl^2 + H^2O^2 + H^2O$$

und $$2\,H^2CuO^3 + 4\,HCl = 2\,CuCl^2 + O^2 + 4\,H^2O.$$

*) Cu = 63, O = 16.

Unter diesen Umständen wird kein Chlor entwickelt. Um die freiwerdende Sauerstoffmenge quantitativ zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge des über Schwefelsäure getrockneten Niederschlags in eine Röhre über Quecksilber gebracht und dann verdünnte Chlorwasserstoffsäure zugelassen. Hierbei wurde nur ganz wenig Sauerstoff abgeschieden, dagegen entstand Hydrargyrürchlorür *) (Calomel). Das Wasserstoffperoxyd zeigt ein analoges Verhalten, indem bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure ebenfalls kein Chlor frei wird, bei Gegenwart von Quecksilber sich aber gleichfalls Calomel bildet, nur viel langsamer, als bei der Anwendung von Kupferperoxyd. Der Vorgang findet in folgender Gleichung seinen Ausdruck :

$$\left|\overline{H^2O^2 + H^2}\right|\left|\overline{Cl^2 + Hg^2}\right| = 2\,H^2O + Hg^2Cl^2.$$

Setzt man zu einem Gemenge von Wasserstoffperoxyd und Chlorwasserstoffsäure fein vertheiltes Gold, so entsteht Goldchlorid, defsgleichen bei der Anwendung von metallischem Kupfer Kupferchlorid :

$$H^2O^2 + 2\,HCl + Cu = 2\,H^2O + CuCl^2.$$

Die sogenannten Hyperoxyde zeigen somit gegenüber der Chlorwasserstoffsäure folgendes Verhalten :

Wasserstoffperoxyd wird nicht verändert, wenigstens nicht bei denjenigen Concentrationen, mit welchen ich arbeitete.

Kupferperoxyd liefert Sauerstoff.

Wasserstoff- und Kupferperoxyd geben aber bei gleichzeitiger Anwesenheit von Metallen, welche für sich die Chlorwasserstoffsäure nicht oder doch sehr schwierig zersetzen, Chlormetalle **).

---

*) Hydrargyrür = Hg^2 = 400. S. Weltzien, systematische Uebersicht der Silicate, S. XV.

**) In diese Categorie der Wirkung genannter Körper gehört auch die von Brodie angegebene, von mir näher erläuterte Ueber

Baryumperoxyd giebt je nach Concentration Chlor und Sauerstoff *).

Mangan-, Blei- und Silberperoxyd geben nur Chlor.

Was die Bildung des Kupferperoxydhydrats aus dem Kupferammonium-Sulphat durch die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd betrifft, so ist diese übereinstimmend mit der Einwirkung des letztgenannten Körpers auf Silberammonium-Nitrat, nur dafs hier das Silberperoxyd zu Silber reducirt wird **).

Da bei der Ozonbildung der Sauerstoff eine Verdichtung erleidet, und zwar nach Soret von 3 Vol. auf 2, da ferner beim Durchleiten von Ozon durch eine Lösung von Jodkalium eine Raumveränderung nicht eintritt und nur $^1/_3$ des Sauerstoffs zur Jodabscheidung ***) verwendet wird, so würden sich für diese Vorgänge folgende Molecularformeln ergeben:

1 Mol. Ozon = 2 Vol.				1 Mol. J = 2 Vol.		1 Mol. Sauerstoff = 2 Vol.
$\underbrace{OO^2}$	+	$2 KJ = K^2O$	+	J^2	+	O^2

2 Mol. Ozon = 4 Vol.		3 Mol. Sauerstoff = 6 Vol.
$2\ \underbrace{OO^2}$	=	$3\ O^2$

1 Mol. Wasserstoffperoxyd = 2 Vol.		1 Mol. Wasserstoff = 2 Vol.		1 Mol. Sauerstoff = 2 Vol.
H^2O^2	=	H^2	+	O^2

---

führung des gelben Blutlaugensalzes in rothes durch Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung : $H^2O^2 + H^2Cl^2 + 2 K^4feCy^6 = 2 KCl + 2 H^2O + K^6FeCy^{12}$; diese Annalen CXXXVIII, 142.

*) a. a. O. S. 162.

**) a. a. O. S. 134.

***) „Das Volum des Sauerstoffs verkleinert sich bei der Ozonisation gerade um so viel, als das Volum desjenigen Sauerstoffs beträgt, welcher sich aus der Jodmenge berechnet, die dieses Ozon aus Jodkalium freimacht." v. Babo und Claus, diese Annalen Supplementbd. II, 304.

$$8\,H^2O^2 + 2\left.\begin{matrix}Cu\\H^6\end{matrix}\right\}N^2SO^4 = 2\,(H^4N)^2SO^4 + 2\,H^2CuO^3 + 4\,H^2O + 3\,O^2.$$

$$H^2O^2 + 2\left.\begin{matrix}Ag\\H^3\end{matrix}\right\}NNO^3 = 2\,H^4NNO^3 + Ag^2 + O^2.$$

Aus der viel gröfseren Menge des in dem letzten Fall nothwendigen Wasserstoffperoxyds geht hervor, dafs der Vorgang nicht so einfach ist und wohl richtiger durch folgende Gleichungen ausgedrückt wird :

$$4\,H^2O^2 + 2\left.\begin{matrix}Ag\\H^3\end{matrix}\right\}NNO^3 = 2\,H^4NNO^3 + 2\,HAgO^2 + 2\,H^2O + O^2$$

und $$H^2O^2 + 2\,HAgO^2 = Ag^2 + 2\,H^2O + 2\,O^2.$$

Carlsruhe, August 1866.

Ueber die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natriumäthyl;

von *J. A. Wanklyn* *).

Weder Kohlensäure noch Kohlenoxyd wirken auf Zinkäthyl ein, aber beide Gase greifen das Natriumäthyl an. Bei der Einwirkung der Kohlensäure auf Natriumäthyl entsteht, wie ich vor einigen Jahren zeigte, propionsaures Natron. Diese Reaction geht sehr energisch und unter Freiwerden von beträchtlich viel Wärme vor sich, und sie findet schon ohne die Mitwirkung äufserer Erwärmung bei dem Ueberleiten des Gases über die Natriumverbindung statt.

Die Einwirkung des Kohlenoxyds ist weit weniger energisch. Wird die von mir bei früherer Gelegenheit **) be-

*) Aus Philos. Magazine [4] XXXI, 505 mitgetheilt; eine vorläufige Notiz wurde in diesen Annalen CXXXVII, 256 gegeben.

**) Diese Annalen CVIII, 67.

schriebene, Natriumäthyl und Zinkäthyl enthaltende Verbindung mit Kohlenoxyd in ein Glasgefäfs eingeschmolzen, so zeigt sich zunächst keine bemerkliche Veränderung, aber nach einiger Zeit kommt eine schwarze Ausscheidung zum Vorschein. Läfst man den Apparat bei gewöhnlichen Temperaturen stehen, so bedarf es beträchtlich langer Zeit zur Bildung dieser Ausscheidung; wenn aber auf ungefähr 100° erhitzt wird, tritt die Schwärzung fast sofort ein.

Die schwarze Ausscheidung ist nicht eine kohlige Masse, denn sie löst sich in Chlorwasserstoffsäure. Sie ist metallisch und besteht aus metallischem Zink und wahrscheinlich auch aus metallischem Natrium. Diese Ausscheidung von Metall wird von einer Absorption des Gases und Bildung eines wohlriechenden Oeles begleitet. Ich beschreibe im Folgenden das Verfahren, welches ich zur Darstellung dieses Oeles in einer für genauere Untersuchung desselben hinreichenden Quantität befolgte.

Das Kohlenoxydgas wurde nach Fownes' Methode, nämlich durch Erhitzen von Ferrocyankalium mit überschüssiger Schwefelsäure bereitet. Es wurde in einem grofsen Gasometer gesammelt und nach dem Durchleiten durch Kalilauge und Schwefelsäure in s. g. Winchester-Quartflaschen — Stöpselflaschen von 2½ bis 3 Liter Capacität — durch Verdrängung eingefüllt (es wurde in den obersten Theil der mit der Mündung nach unten gerichteten Flasche geleitet).

Das Natriumäthyl wurde in kleinen Röhren dargestellt, deren jede mit etwa 12 Grm. Zinkäthyl und 1 Grm. Natrium beschickt wurde; das letztere wurde durch Schütteln und mäfsiges Erwärmen zu möglichst vollständiger Einwirkung auf das Zinkäthyl gebracht. Nach der Bildung des Natriumäthyls wurde die es enthaltende Röhre durch Abschneiden des verengten Endes geöffnet, und dann in die mit Kohlenoxydgas gefüllte, noch die Mündung nach unten kehrende

Flasche gesteckt. Der Apparat wurde nun umgedreht, und das Natriumäthyl in die das Kohlenoxyd enthaltende Flasche ausgeschüttelt. Dann wurde die, nun Kohlenoxyd und Natriumäthyl enthaltende Flasche verschlossen, in warmes Wasser gestellt und wiederholt geschüttelt. Nach kurzer Zeit schwärzte sich der Inhalt der Flasche, und das Digeriren in warmem Wasser wurde nun unterbrochen. Nach dem Erkalten der Flasche wurde etwas Quecksilber und Wasser in sie gebracht und sie stark geschüttelt. Die wässerige Lösung wurde dann in eine Retorte gegossen und der Destillation unterworfen. Zugleich mit den ersten Tropfen des wässerigen Destillats ging ein Oel über. Die Ausbeute an Oel, welche eine Operation mit einer Flasche von der angegebenen Art und mit Anwendung von 12 Grm. Zinkäthyl und 1 Grm. Natrium gab, betrug etwa 1 Grm. Der nach dem Abdestilliren des Oels in der Retorte bleibende Rückstand wurde untersucht und stark alkalisch befunden.

Eine grofse Zahl solcher Operationen lieferte das Material zu den folgenden Versuchen. Das Oel wurde nach dem Trocknen rectificirt und als wesentlich aus zwei Portionen bestehend befunden, deren eine bei 100 bis 110° und die andere bei 150° oder etwas höher siedet. Die niedriger siedende Portion wurde von dem Uebrigen durch sorgfältige fractionirte Destillation befreit. Sie ergab bei der Verbrennung die folgenden Resultate, nach welchen die Formel $C_5H_{10}O$ anzunehmen ist.

I. 0,2076 Grm. gaben 0,5218 CO_2 und 0,2300 H_2O.
II. 0,1029 „ „ 0,2597 „ „ 0,1155 „

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_5	60	69,77	68,55	68,88
H_{10}	10	11,63	12,31	12,47
O	16	18,60	19,14	18,70
	86	100,00	100,00	100,00.

Der Wasserstoffgehalt ist, für die Formel $C_5H_{10}O$, etwas zu grofs gefunden; er wäre zu klein für die Formel $C_5H_{11}O$, welche aufserdem nicht dem Sättigungsgesetze entspräche, und eine besondere Ursache dafür, dafs der Wasserstoffgehalt zu grofs gefunden werden mufste, wird sogleich besprochen werden.

Die Zusammensetzung des ölartigen Productes entspricht somit einer Vereinigung von 2 At. Aethyl und 1 At. Kohlenoxyd :

$$C_5H_{10}O = CO + (C_2H_5)_2,$$

und alle beobachteten Thatsachen stehen im Einklang damit, dafs die Reaction gemäfs der folgenden Formel verlaufe :

$$CO + 2\,NaC_2H_5 = Na_2 + CO(C_2H_5)_2.$$

Es findet Absorption des Gases und Ausscheidung von Metall statt; offenbar wirkt das Natrium, welches in Gegenwart von Zinkäthyl frei gemacht wird, auf dieses unter Ausscheidung von Zink ein.

Das Oel von der Zusammensetzung $CO(C_2H_5)_2$ ergiebt sich als identisch mit Propion. Es hat den eigenthümlichen Geruch des letzteren und den richtigen Siedepunkt; es verbindet sich nicht mit zweifach-schwefligsaurem Natron und verhält sich in dieser Beziehung wie das von Morley aus propionsaurem Baryt und das von Freund durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Propionylchlorid dargestellte Propion. Weitere Gründe für die Schlufsfolgerung, dafs es mit Propion identisch sei, werden sogleich angeführt werden.

Die Ketone sind fähig, im Entstehungszustand befindlichen Wasserstoff aufzunehmen und so secundäre Alkohole zu bilden; es steht somit zu erwarten, dafs das Propion bei der Behandlung der aus reducirtem Metall und Propion bestehenden Masse mit Quecksilber und Wasser theilweise zu Amylenhydrat umgewandelt wurde. Diefs erklärt ganz genügend, wefshalb die Analysen den Wasserstoffgehalt für

die Formel des Propions etwas zu grofs ergaben. Und ein weiterer Beweis dafür, dafs diefs wirklich statt hatte, wird durch das eigenthümliche Verhalten der ölartigen Substanz bei der Destillation gegeben. Dieselbe begann zwischen 99 und 100° überzudestilliren, und bei 110° war die Retorte ganz leer; aber der Siedepunkt blieb bei keiner der zwischenliegenden Temperaturen auch nur annähernd constant. Nun siedet das Propion bei 101° und das Amylenhydrat bei 108°. Eine Scheidung durch fractionirte Destillation wurde nicht versucht.

Um die Natur der Verbindung $CO(C_2H_5)_2$ noch weiter festzustellen, wurde dieselbe der oxydirenden Einwirkung eines Gemisches von zweifach-chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure unterworfen. Hierfür wurde eine gewisse Menge des ölartigen Productes dargestellt und zehnmal rectificirt. Das Präparat wurde auch in einem Strome von trockenem Kohlensäuregas erhitzt, um jede Spur Aether auszutreiben, und dann mit einem Ueberschusse von zweifach-chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure in eine Glasröhre eingeschmolzen, und diese viele Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Die Einwirkung geht sehr langsam vor sich; ein Versuch, die Oxydation in einer Retorte zu bewirken, schlug auch gänzlich fehl. — Nach dem Verschwinden des Oeles wurde die Glasröhre geöffnet; es entwich kein Gas und es hatte sich also bei der Oxydation keine Kohlensäure gebildet. Der Inhalt der Röhre besafs den wohlbekannten Geruch der niedrigeren Glieder der Reihe der fetten Säuren; er wurde mit Wasser verdünnt destillirt. Das saure Destillat wurde noch einmal destillirt und das Uebergegangene in ein Barytsalz umgewandelt. Dieses wurde sorgfältig auf einen Gehalt an Ameisensäure geprüft, ergab aber keine. In dem bei 110° getrockneten Barytsalz wurde der Baryumgehalt bestimmt :

I. 0,3922 Grm. gaben durch Glühen, wobei viel organische Substanz ausgegeben wurde, 0,2804 kohlensauren Baryt, entsprechend 49,77 pC. Ba.

II. 0,6266 Grm. gaben durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure 0,5295 schwefelsauren Baryt, entsprechend 49,74 pC. Ba.

Diese Zahlen liegen zwischen den von dem propionsauren Baryt und von dem essigsauren Baryt geforderten, welches Resultat mit Bestimmtheit anzeigt, dafs die ölartige Flüssigkeit durch die Oxydation eine Spaltung erleidet, und dafs — da weder Kohlensäure noch Ameisensäure entstehen — die Oxydationsproducte Propionsäure und Essigsäure sind.

Diefs fand sich auch bei der Anwendung von Liebig's Verfahren der fractionirten Sättigung auf das Säuregemische bestätigt. Eine gewisse Menge desselben wurde theilweise mit kohlensaurem Natron gesättigt und destillirt, das Destillat zu einem Barytsalz umgewandelt.

0,2066 Grm. desselben gaben 0,1728 schwefelsauren Baryt.

Dieses Barytsalz enthielt also 49,24 pC. Ba; propionsaurer Baryt enthält 48,48. Wären höhere Säuren als Propionsäure anwesend gewesen, so würde sich ein ganz verschiedenes Resultat ergeben haben. — Der Rückstand in der Retorte wurde dann mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt, wobei ein Destillat von allen Eigenschaften der Essigsäure erhalten wurde.

Es ist somit nachgewiesen, dafs die Oxydationsproducte der ölartigen Verbindung Propionsäure und Essigsäure sind, und weder Kohlensäure noch Ameisensäure entstehen. Erinnert man sich an die Bildungsweise dieser Verbindung, so bietet dieses Resultat ein besonderes Interesse. Durch die Vereinigung von Kohlenoxyd mit Aethyl entstanden, giebt es das characteristische Oxydationsproduct der Propylreihe und das characteristische Oxydationsproduct der Aethylreihe :

$$C\begin{cases}O\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + O_3 = C_3H_6O_2 + C_2H_4O_2.$$

Nach der Theorie sollte das normale Propion bei der Oxydation zu zwei Gruppen mit C_8 und C_2 zerfallen; und die eben besprochene Reaction zeigt also an, dafs das aus Kohlenoxyd und Natriumäthyl erhaltene Product mit dem normalen Propion identisch ist.

Ich kann zum Schlusse nicht umhin, auf Kolbe's Betrachtungen über die Natur der Ketone hinzuweisen. Vor einer Reihe von Jahren bereits besprach er diese Verbindungen als aus Kohlenoxyd in Vereinigung mit den Alkoholradicalen bestehend. Ich habe in der vorliegenden Abhandlung eine Reaction beschrieben, bei welcher sich Kohlenoxyd mit einem Alkoholradical vereinigt und ein ächtes Keton bildet; eine bemerkenswerthere Bestätigung der Theorie ist kaum denkbar.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

---

7) Diäthylglycocoll und einige Verbindungen desselben;

von *W. Heintz.*

Wenn wässeriges Ammoniak auf Monochloressigsäure in der Kochhitze einwirkt, so entstehen, wie ich *) nachgewiesen habe, vier verschiedene Körper: Glycocoll, Diglycolamidsäure, Triglycolamidsäure und Glycolsäure. Wird an-

*) Diese Annalen CXXII, 257.

statt Ammoniak Aethylamin mit der wässerigen Lösung der Monochloressigsäure gekocht, so resultiren nach meinen Versuchen *) mindestens zwei Körper, nämlich Aethylglycocoll und Aethyldiglycolamidsäure, wahrscheinlich aber auch etwas Glycolsäure. Hiernach durfte mit Sicherheit vorausgesetzt werden, dafs bei der Einwirkung des Diäthylamins auf Monochloressigsäure, höchstens neben etwas Glycolsäure, nur eine einzige amidartige Verbindung entstehen könne, nämlich das Diäthylglycocoll. Dafs dem wirklich so ist, geht aus den folgenden Versuchen hervor.

Zur Darstellung des Diäthylglycocolls benutzte ich zuerst ein Diäthylamin, welches ich für rein hielt, das aber noch Triäthylamin enthalten haben mufs. Denn das durch die Einwirkung desselben auf Monochloressigsäure erhaltene Product war ein Gemisch von Diäthylglycocoll mit einer Triäthylaciglycolylammoniumverbindung. Die daraus erzeugte Platinverbindung bestand aus :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	24,74	24,73	44 Ѳ
Wasserstoff	4,88	4,68	100 H
Stickstoff	} 42,69	} 42,85	6 N
Sauerstoff			12 Ѳ
Chlor			18 Cl
Platin	27,80	27,74	3 Pt
	100,00	100,00.	

Sie war also ein Gemisch von ungefähr einem Molecul salzsauren Diäthylaciglycolylammoniumplatinchlorids mit zwei Moleculen der entsprechenden Triäthylverbindung. Jenes besteht aus $Ѳ^{12}H^{28}N^{2}Ѳ^{4}PtCl^{6}$, dieses aus $Ѳ^{16}H^{36}N^{2}Ѳ^{4}PtCl^{6}$. Letzteres ist offenbar dieselbe Substanz, welche A. W. Hofmann **) durch Zersetzung der salzsauren Verbindung der

) Diese Annalen CXXIX, 33 und CXXXI, 1.*

**) Journ. für pract. Chemie LXXXVII, 216.*

durch Einwirkung von Triäthylamin auf Monochloressigsäureäther erhaltenen Basis mittelst Silberoxyd und Umwandlung des Productes in die Platinchloridverbindung erhalten hat.

Das nach der in diesen Annalen *) beschriebenen Methode mittelst salpetrigsauren Kali's chemisch rein dargestellte Diäthylamin lieferte sofort ein reines Präparat. Es ist diefs ein weiterer Beweis für die Brauchbarkeit derselben. Die Darstellungsmethode ist folgende :

Von der zu Gebote stehenden Quantität reinen Diäthylamins werden $^2/_5$ mit Monochloressigsäure gesättigt, darauf die anderen $^3/_5$ hinzugefügt und die Mischung mit Anwendung eines umgekehrten Liebig'schen Kühlers zwölf Stunden gekocht. Nach Zusatz von überschüssigem Bleioxydhydrat destillirt man das Diäthylamin ab, trennt die Flüssigkeit von dem Niederschlage durch Filtration und fällt das gelöste Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff.

Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterläfst einen farblosen, eher schwach sauren als alkalisch reagirenden Rückstand, welcher im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet sich mit einer festen weifsen krystallinischen Decke bedeckt und auf dem Boden des Gefäfses deutliche Krystalle absetzt, die aber von der dickflüssigen Mutterlauge sich schwer trennen lassen und an der Luft schnell zerfliefsen. Diese Krystalle sind das *Diäthylglycocoll.*

Wegen der Zerfliefslichkeit derselben habe ich sie nicht elementaranalytisch untersucht, mich vielmehr bemüht, Verbindungen dieser Substanz darzustellen, welche die Constitution derselben aufser Zweifel zu setzen erlauben.

Kocht man jene hauptsächlich aus Diäthylglycocoll bestehende syrupartige Flüssigkeit mit Kupferoxydhydrat, so entsteht eine aufserordentlich tief blaue Lösung, aus der sich

---

) Diese Annalen CXXXVIII, 321.

beim Verdunsten im Wasserbade oder über Schwefelsäure ebenfalls tiefblaue, nur kleine prismatische Krystalle ausscheiden, welche leicht im Wasser, auch im Alkohol löslich sind, und in der Hitze erst schmelzen, wenn dieselbe bis zur Zersetzungstemperatur der Verbindung gestiegen ist.

Die Analyse dieser bei 115° getrockneten Substanz führte zu folgenden Zahlen :

I. 0,2060 Grm. lieferten 0,1230 Platin.

II. 0,2454 Grm. lieferten 0,3980 Kohlensäure, 0,1626 Wasser, 0,0601 Kupferoxyd.

In 100 Theilen sind also enthalten :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	44,24	44,53	12 G
Wasserstoff	7,36	7,42	24 H
Kupfer	19,55	19,61	1 Gu
Stickstoff	8,49	8,66	2 N
Sauerstoff	20,36	19,78	4 Θ
	100,00	100,00.	

Die frischen Krystalle dieser Verbindung enthalten indessen noch Krystallwasser, dessen Quantität jedoch bei der Leichtigkeit, mit der sie es abgeben, schwierig zu bestimmen ist. Sie verlieren es nämlich schon sehr schnell und vollständig über Schwefelsäure. Bei zwei Versuchen, bei welchen die lufttrockenen Krystalle einmal unzerrieben, das anderemal gepulvert und zwischen Papier geprefst in Anwendung kamen, fand ich den Wassergehalt gleich 13,15 und 12,43 pC.

Ich glaube, dafs die Krystalle schon Wasser verloren hatten, obgleich sie durchaus nicht verwittert erschienen. Nimmt man an, dafs dieser Wasserverlust 1 bis 2 pC. betragen habe, so würde die Formel

$$G^{12}H^{24}GuN^{2}\Theta^{4} + 3\,H^{2}\Theta,$$

welche 14,3 pC. Wasser erfordert, die Zusammensetzung der Verbindung ausdrücken.

Die rationelle Formel der wasserfreien Verbindung ist :

$$N^2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(\Theta^2H^2\Theta)^2 \\ \Theta u\end{matrix}\right\}\Theta^2 \\ (\Theta^2H^5)^2 \\ (\Theta^2H^5)^2\end{matrix}\right.$$

Die Mutterlaugen, welche bei der Reinigung der beschriebenen Kupferverbindung durch Umkrystallisiren resultirten, habe ich zur Darstellung der Platinchloridverbindung benutzt.

Aus denselben läfst sich leicht das Kupfer durch Schwefelwasserstoff fällen. Dampft man das Filtrat mit Salzsäure im Wasserbade ein, so bleibt ein weifser krystallinischer, in Wasser sehr leicht löslicher Rückstand, das salzsaure Diäthylglycocoll. Wird derselbe mit Platinchloridlösung vermischt, die Mischung im Wasserbade verdunstet, so löst sich der Rückstand in starkem Alkohol vollkommen auf. Auf Zusatz von Aether fällt dann eine dunkelgelbe dickflüssige Flüssigkeit nieder, die ich nur einmal sich unter dem Aether in ein krystallinisches Pulver habe verwandeln sehen. Durch nochmaliges Auflösen der niedergefallenen Platinverbindung in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether kann man dieselbe reinigen.

Löst man die syrupdicke Flüssigkeit in wenig Wasser und überläfst sie der Verdunstung im Exsiccator, so bilden sich deutlich orangerothe Krystalle, die von der dickflüssigen Mutterlauge schwer ohne Verletzung derselben sich trennen lassen. Doch zweifle ich nicht, dafs man bei Darstellung gröfserer Mengen der Verbindung, als mir zu Gebote standen, deutliche und auch wohl mefsbare Krystalle wird erzielen können.

Das salzsaure Diäthylglycocollplatinchlorid löst sich äufserst leicht im Wasser und auch im Alkohol auf, schmilzt etwas über 120° C. zu einer orangeroth gefärbten, beim Erkalten wieder erstarrenden Flüssigkeit, die beim stärkeren Erhitzen natürlich sich zersetzt, schliefslich metallisches Platin zurück-

lassend. Eine langsame Zersetzung findet übrigens auch schon bei 125° C. statt.

Die Analyse dieses Körpers führte zu folgenden Resultaten :

Das zwischen Fliefspapier geprefste Pulver der Krystalle verlor über Schwefelsäure nicht an Gewicht. Bei 100 bis höchstens 120° aber fand ein Gewichtsverlust statt.

I. 0,3602 Grm. des wasserfreien Salzes hinterliefsen geglüht 0,1052 Platin.

II. 0,2287 Grm. lieferten 0,1761 Kohlensäure, 0,0901 Wasser und 0,0664 Platin.

III. 0,3708 Grm. verloren bei 115° C. 0,0101 Grm.

IV. 0,2353 „ „ „ „ „ 0,0066 „

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung der wasserfreien Substanz :

	gefunden		berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	—	21,00	21,35	12 Ɵ
Wasserstoff	—	4,88	4,15	28 H
Stickstoff	—	—	4,15	2 N
Sauerstoff	—	—	9,49	4 Θ
Chlor	—	—	31,58	6 Cl
Platin	29,21	29,04	29,27	Pt
			100,00.	

Das Molecul der Verbindung $G^{12}H^{28}N^{2}\Theta^{4}Cl^{6}Pt$ bindet noch ein Molecul Wasser. Denn die oben angeführten Wasserbestimmungen ergeben einen Wassergehalt von 2,73 und 2,81 pC. Unter der Voraussetzung, dafs die Zusammensetzung der krystallisirten Verbindung durch die Formel

$$G^{12}H^{28}N^{2}\Theta^{4}Cl^{6}Pt + H^{2}\Theta$$

ausgedrückt werde, mufs der Wassergehalt 2,60 pC. betragen. Die rationelle Formel der wasserfreien Verbindung ist :

$$\left.\begin{array}{l} N^2\left\{\begin{array}{l}\left(\left.\begin{array}{l}C^2H^2O\\ \quad\; H\end{array}\right\}O\right)^2\\ (C^2H^5)^2\\ (C^2H^5)^2\\ H^2\end{array}\right\}\\ \qquad\qquad Cl^2\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}Pt\\ Cl^4\end{array}\right\}$$

Das Diäthylglycocoll selbst bildet farblose, Rhomboëdern ähnliche, aber ihrer Zerfliefslichkeit willen nicht bestimmbare Krystalle, die im Wasser in jedem Verhältnifs und auch im Alkohol sehr leicht löslich sind. Dampft man eine Lösung desselben ein, so verflüchtigt sich, nachdem das Wasser vollkommen verdunstet ist, auch das Diäthylglycocoll. Hat man eine hohe Schale gewählt, deren Boden allein man durch ein Wasserbad erhitzt und die man mit Fliefspapier fest zugedreht hat, so sublimirt das Diäthylglycocoll in Form sehr zarter weifser Nadeln an den Rand der Schale oder bis an das bedeckende Papier. An der Luft erkaltend zerfliefsen diese Krystalle sofort.

Während das Glycocoll nicht ohne Zersetzung flüchtig ist, kann das Aethylglycocoll *) bei 160° C. langsam sublimirt werden, das Diäthylglycocoll aber schon unter 100° C. Jedesmal, wenn Aethyl an Stelle des Wasserstoffs in das Glycocoll eintritt, wird also die Verbindung leichter flüchtig.

Durch die eben angeführten Thatsachen ist der Nachweis geliefert, dafs bei Einwirkung des Diäthylamins auf Monochloressigsäure Diäthylglycocoll entsteht. Es ist nun nur noch der Beweis zu führen, dafs aufserdem sich keine andere amidartige Verbindung, höchstens noch etwas Glycolsäure, bildet.

In der Mutterlauge von der Krystallisation der eben beschriebenen Platinchloridverbindung konnte keine andere Verbindung aufgefunden werden. Sie lieferte durch weiteres Ver-

---

) Diese Annalen CXXIX, 87.

dunsten noch mehr derselben Krystalle. In dem Bleiniederschlag, welcher alles Chlor der Monochloressigsäure enthielt, waren aber in der That noch kleine Mengen einer anderen Substanz enthalten, die nach Zersetzung desselben durch Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Lösung als ein Syrup zurückblieb. Dieser Rückstand löste Kupferoxydhydrat mit blafsblauer Farbe auf und diese Lösung hinterliefs beim Verdunsten im Wasserbade eine in Wasser schwer lösliche blafsblaue krystallinische Substanz, welche alle Eigenschaften des glycolsauren Kupfers besafs. Sie enthielt wie dieses kein Krystallwasser, und die Kupferbestimmung, zu welcher die ganze, aus nicht voll 0,1 Grm. bestehende Menge derselben verwendet werden mufste, ergab einen Gehalt von 29,13 pC. Kupfer. Das glycolsaure Kupfer enthält 29,71 pC. des Metalles.

Aus der vorstehenden Untersuchung ergiebt sich, dafs bei Einwirkung von Diäthylamin auf Monochloressigsäure, natürlich neben salzsaurem Diäthylamin, nichts weiter entsteht als Diäthylglycocoll und eine kleine Menge Glycolsäure.

Das Diäthylglycocoll war die einzige bisher noch nicht bekannte noch mögliche, Aciglycolyl und Aethyl enthaltende amidartige Verbindung. Der Reihe der drei von A. W. **Hofmann** entdeckten Aethylamine entsprechen vollkommen die Aciglycolamine, von denen das erste Glied, das Glycocoll, längst bekannt, die beiden anderen von mir zuerst dargestellt sind. Die beiden Reihen sind :

Aethylamin	Diäthylamin	Triäthylamin
$N\begin{cases}CH^5\\H\\H\end{cases}$,	$N\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{cases}$,	$N\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}$ und
Glycolamidsäure	Diglycolamidsäure	Triglycolamidsäure
$N\begin{cases}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\\H\end{cases}$,	$N\begin{cases}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\end{cases}$,	$N\begin{cases}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\end{cases}$.

Aufserdem sind durch meine Arbeiten nun sämmtliche mögliche Zwischenglieder zwischen diesen beiden Reihen bekannt geworden, nämlich :

Aethylglycolamidsäure

$$N\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} C^2H^2O \\ H \end{array}\right\} O \\ C^2H^5 \\ H \end{array}\right.$$

Aethyldiglycolamidsäure

$$N\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} C^2H^2O \\ H \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{r} C^2H^2O \\ H \end{array}\right\} O \\ C^2H^5 \end{array}\right.$$

und

Diäthylglycolamidsäure

$$N\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} C^2H^2O \\ H \end{array}\right\} O \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array}\right.$$

Alle diese Körper sind Säuren, und zwar so viel basische, als die Anzahl der Aciglycolylradicale in der Verbindung beträgt. Sie sind aber auch, mit einziger Ausnahme der Triglycolamidsäure, wahre Basen, denn sie bilden mit Säuren krystallisirbare Verbindungen. Ob diefs auch für die Aethyldiglycolamidsäure gilt, habe ich zwar wegen Mangel an Material noch nicht nachweisen können; ich zweifle aber keinen Augenblick, dafs sich dieselbe der Diglycolamidsäure ganz analog verhalten wird.

Auch diese Untersuchung bestätigt in Uebereinstimmung mit allen übrigen, die Aciglycolylverbindungen betreffenden, die gleich bei Entdeckung der Di- und der Triglycolamidsäure von mir ausgesprochene Ansicht von der Constitution dieser Körper, so wie des Glycocells, wonach dieselben als Ammoniak aufzufassen sind, in dem der Wasserstoff theilweise oder ganz durch äquivalente Mengen des typischen Radicals Aciglycolyl ersetzt ist.

Halle, den 25. April 1866.

---

8) Zur Kenntnifs der Thiodiglycolsäure;

von *Demselben.*

In einer früheren Arbeit *) habe ich des Productes Erwähnung gethan, welches bei Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Monochloressigsäureäther entsteht. Man sollte bei dieser Gelegenheit die Bildung des Thioglycolsäureäthers erwarten. Statt dessen wird die Aethylverbindung der Thiodiglycolsäure erzeugt. Zu demselben Resultat ist schon vor mir Wislicenus **) gelangt, welcher indessen für den vielfach rectificirten Aether die Formel $\Theta^4H^4(\Theta^2H^5)^2\Theta^4S$ aufstellt, während die in meinem Laboratorium ausgeführten Analysen zu der Formel $\Theta^4H^5(\Theta^2H^5)\Theta^4S$ führten. Ich bin noch nicht im Stande gewesen, den Grund dieser Differenz aufzufinden. Er liegt vielleicht darin, dafs Wislicenus die Rectification und fractionirte Destillation häufiger ausgeführt hat, als es hier geschehen, dafs es ihm also gelungen ist, den Aether in reinerem Zustande zu erhalten.

Mich interessirte dieser Körper zunächst defshalb, weil ich hoffte, durch Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff leicht Diglycolsäure erzeugen zu können. Bekanntlich ist zwar die Monochloressigsäure das bequemste Material zur Gewinnung der Diglycolsäure. Indessen ist bis jetzt noch keine Methode bekannt, die erlaubte, die ganze Menge derselben in diese Säure zu verwandeln. Stets entsteht noch eine bedeutende Menge Glycolsäure. Da nun bei Einwirkung des Monochloressigsäureäthers auf Kaliumsulfhydrat die ganze Menge ersterer in den Aether der Thiodiglycolsäure überzugehen scheint, so wäre die Darstellung der Diglycolsäure

) Diese Annalen CXXXVI, 244.

**) Zeitschr. f. Chem. v. Beilstein u. s. w. 1865, S. 624*.

auf dem angedeuteten Wege ein wesentlicher Gewinn, falls nur der Schwefel der Thiodiglycolsäure sich leicht durch Sauerstoff ersetzen liefse.

Diefs ist indessen nicht der Fall. Weder führte Kochen des Aethers mit neutralem, noch mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, noch mit einem Ueberschufs von Bleioxydhydrat zum Ziele. Selbst durch anhaltendes Kochen mit einer Lösung von Bleizucker in Natronhydrat gelang es nicht, den Schwefel zu entfernen. Es bildete sich allerdings etwas Schwefelblei, allein die Versuche, Krystalle von diglycolsaurem Kalk zu erzeugen, führten nicht zu diesem Ziele und die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch reichlich Schwefel.

Wenig Aussicht war vorhanden, in saurer Lösung einer Metallsäure, deren Metall zum Schwefel starke Verwandtschaft besitzt, die Umwandlung des Thiodiglycolsäureäthers in Diglycolsäure zu bewerkstelligen. In der That löst sich der Aether in der Kochhitze zwar in der salzsauren Lösung der arsenigen Säure auf, indessen selbst nach anhaltendem Kochen bildet sich kein Schwefelarsen.

Die aus dem beim Kochen des Thiodiglycolsäureäthers mit basisch-essigsaurem Bleioxyd und Bleioxyd erhaltenen gewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschiedene Säure hatte ich mit Barythydrat neutralisirt und im Wasserbade verdunstet, bis eine kleine Menge des Salzes abgeschieden war. Die davon getrennte Flüssigkeit setzte nach einigen Tagen kleine, aber deutliche Krystalle des Barytsalzes ab, die in ihrem Ansehen sich von dem im Wasserbade ausgeschiedenen Salze wesentlich unterschieden. E. Schulze *) sagt von dem Barytsalze seiner Monosulf-

) Zeitschrift f. Chem. v. Beilstein u. s. w., 1865, S. 77.

acetsäure, die entschieden nichts anderes als Thiodiglycolsäure ist, es sei wasserfrei und die heifs gesättigte Lösung desselben liefere beim Erkalten keine Krystalle. Letzteres ist in so fern richtig, als die Krystallbildung erst nach längerer Zeit eintritt und daher wohl durch die freiwillige Verdunstung des Wassers befördert wird.

Die von mir beobachteten Krystalle aber sind wasserhaltig und daher die andere Angabe E. Schulze's *), das Barytsalz der Thiodiglycolsäure sei wasserfrei, wenn diefs heifsen soll, es binde überhaupt kein Krystallwasser, unrichtig. Der Beweis hierfür wird durch die folgenden Wasserbestimmungen des lufttrockenen Salzes gegeben.

I. 0,3333 Grm. desselben verloren im Luftbade bei 145° C. erhitzt 0,0789 Wasser.

II. 0,3059 Grm. lieferten 0,0732 Wasser.

Dafs aber das Salz wirklich aus reinem thiodiglycolsaurem Baryt bestand, ward durch die Bestimmung des Baryumgehalts zweier bei 145° C. getrockneten Proben dargethan.

I. 0,2544 Grm. lieferten 0,2080 schwefelsauren Baryt.

II. Aus 0,2327 Grm. resultirten 0,1890 schwefelsaurer Baryt.

Hieraus ergiebt sich ein Gehalt von 48,01 und 47,78 pC. Baryum. Der wasserfreie thiodiglycolsaure Baryt enthält 48,07 pC. Baryum.

Obige Wasserbestimmungen, die den Gehalt des Salzes an Wasser zu 23,67 und 23,93 pC. feststellen, lehren, dafs der thiodiglycolsaure Baryt 5 Molecule Wasser aufnehmen kann. Die Formel $Є^4H^4BaΘ^4S + 5 H^2Θ$ verlangt 24,00 pC. Wasser.

) Nachdem diese Notiz zur Versendung an die Redaction der Annalen schon einige Zeit bereit gelegen hat, finde ich, dafs E. Schulze neuerdings auch die Bildung dieses wasserhaltigen Salzes beobachtet hat (Zeitschr. f. Chemie v. Beilstein u. s. w., 1866, S. 184).

Dieses wasserhaltige Salz erhält man übrigens auch leicht durch Verdunstung der Lösung des thiodiglycolsauren Baryts im Vacuum über Schwefelsäure.

Halle, den 16. Mai 1866.

---

9) Ueber die der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia analogen Verbindungen der Phosphorsäure mit Kali und Natron;

von *Schröcker* und *Violet.*

Es liegt wohl nicht fern, anzunehmen, dafs die Stelle, welche in der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde das Ammonium einnimmt, auch durch andere Glieder der Gruppe der Metalle der Alkalien oder der alkalischen Erden eingenommen werden kann; dafs auch ferner, nachdem das Ammonium durch Kalium oder Natrium vertreten, das Magnesium durch Calcium, Baryum oder Strontium ersetzt werden kann. Diese Annahme veranlafste Herrn Prof. Heintz, im hiesigen Universitäts-Laboratorium einige Versuche anstellen zu lassen, welche die Richtigkeit derselben bestätigen oder in Abrede stellen sollten. Vorläufig waren die Versuche nur darauf gerichtet, das Ammonium oben erwähnter Verbindung durch Kalium oder Natrium zu ersetzen.

Wenn man 1 Mol. Phosphorsäure mit 1 Mol. reinsten kohlensauren Kali's und mit 1 Mol. Magnesia (MgΘ) versetzt, so erhält man wirklich ein Salz, welches schon dem unbewaffneten Auge krystallinisch erscheint und sich an den Wänden des Mischungsgefäfses eben so ansetzt. Unter dem Mikroscop erscheinen aber deutliche Krystalle, in weber-

schiffartigen, sehr flachen rhombischen Säulen. Schon das gleichartige Aussehen dieser Krystalle und das Fehlen der unkrystallinischen Magnesia läfst wohl darauf schliefsen, dafs wirklich eine chemische Verbindung und nicht blofs ein mechanisches Gemisch gebildet sei. Die nachfolgenden Analysen haben diefs mit Bestimmtheit nachgewiesen.

Bei der Darstellung des Salzes sind einige Vorsichtsmafsregeln erforderlich und verschiedene Versuche haben dargethan, dafs die beste Methode zur Darstellung wohl die folgende sein möchte.

Die Phosphorsäure wird zuerst mit 1 Atom reinsten kohlensauren Kali's versetzt und die Kohlensäure durch fleifsiges Umrühren oder Erwärmen vollständig verjagt. Hat man erwärmt, so wird die wieder erkaltete Flüssigkeit mit einem ungefähr gleich grofsen Quantum destillirten Wassers verdünnt, und, falls sie nicht klar sein sollte, filtrirt. Die anzuwendende Magnesia wird stark geglüht und gut ausgewaschen, um fremde Salze, die etwa noch von der fabrikmäfsigen Darstellung der kohlensauren Magnesia darin enthalten sein könnten, zu entfernen. Hierauf wird die zur Sättigung der Phosphorsäure nöthige Masse abgewogen und abermals geglüht. Wieder erkaltet schlämmt man sie in einem Mörser gut mit Wasser und setzt nun davon so lange zur obigen Flüssigkeit zu, bis dieselbe keine Magnesia mehr löst. Sodann läfst man das Gemisch 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen, worauf sich die Magnesia gelöst hat. Diefs wiederholt man so oft, als der entstandene Niederschlag gelöst wird. Schliefslich, wenn diefs nicht mehr geschieht, schlämmt man den Rest der Magnesia zu und läfst dann drei bis vier Tage unter öfterem Umschütteln stehen. Am Besten vollführt man die Operation in einem gut verkorkten Kolben oder einer Kochflasche. Die Magnesia, welche man nicht gleich bei der ersten Mischung zusetzen kann, bewahrt

man ebenfalls in einem verkorkten Kochfläschchen auf, um sie vor Luftzutritt resp. vor Anziehung von Kohlensäure zu schützen.

Wendet man genau 2 Atome Magnesia an, so findet man schon bei dem qualitativen Versuch, dafs etwas Magnesia zu viel in dem Salz enthalten ist. Löst man nämlich etwas des abgeprefsten krystallinischen Salzes in verdünnter Salzsäure auf und fällt dann mit Ammoniak, so findet man in der von der entstandenen phosphorsauren Ammoniak-Magnesia abfiltrirten Flüssigkeit wohl noch merkliche Mengen von Magnesia, aber keine Phosphorsäure, woraus schon hervorgeht, dafs Magnesia zu viel angewendet wurde. Ungefähr $^5/_6$ der Magnesia, die zur Sättigung der Phosphorsäure erforderlich wäre, ist zur Bildung des Salzes genügend. Ob man Magnesia überschüssig zugesetzt hat, kann schon daraus erkannt werden, wenn die Mutterlauge rothes Lackmuspapier blau färbt; diese Flüssigkeit mufs neutral reagiren, wenn die Bildung des Salzes als gelungen betrachtet werden soll. Es hat sich ferner bei der Bildung des Salzes Anwendung von möglichst niederer Temperatur von Vortheil erwiesen.

Hat man nun das krystallisirte Salz erhalten, so filtrirt man ab und prefst zwischen Fliefspapier, um die anhängende Mutterlauge möglichst vollständig zu entfernen. Auswaschen kann man das Salz nicht, denn ein ausgewaschenes Salz zeigte unter dem Mikroscop vollständig verschiedene Krystallform; sämmtliche scharfe Ecken der Krystalle waren verschwunden. Die Waschflüssigkeit zeigte nach mehrmaligem Aufgiefsen von Wasser immer noch Spuren der angewandten Substanzen, woraus mit Sicherheit hervorgeht, dafs das Salz in Wasser nicht ganz unlöslich ist; ja, die quantitative Analyse eines gewaschenen Salzes ergab so unrichtige Zahlen, dafs man annehmen mufs, dafs das Salz sich beim Auswaschen vollständig zersetzt.

Die Analysen führten zu folgenden Ergebnissen.

Das Kalisalz.

Ia. 1,442 Grm. verloren bei 110° C. 0,496 Wasser und gaben 0,629 pyrophosphorsaure Magnesia zur Bestimmung der Phosphorsäure und 0,366 Chlorkalium.

Ib. 1,405 Grm. verloren beim Glühen 0,574 Wasser und lieferten zur Magnesiabestimmung 0,609 pyrophosphorsaure Magnesia.

IIa. 1,455 Grm. nahmen bei 110° C. um 0,536 an Gewicht ab und beim Glühen noch um 0,081.

IIb. 2,079 Grm. gaben 0,8625 pyrophosphorsaure Magnesia zur Phosphorbestimmung und 0,522 Chlorkalium.

IIc. 1,521 Grm. lieferten zur Magnesiabestimmung 0,656 pyrophosphorsaure Magnesia.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	I.		II.				
	a.	b.	a.	b.	c.	berechnet	
Phosphorsäure	27,95	—	—	26,53	—	26,70	1 P^2O^5
Magnesia	—	15,58	—	—	15,51	15,04	2 MgO
Kali	16,04	—	—	15,86	—	17,67	1 K^2O
Wasser (d. Glühen)	6,45	—	5,61	—	—	6,77	2 H^2O
Wasser (b. 110° C.)	—	34,4	36,84	—	—	33,83	10 H^2O
						100,01.	

Die Formel des Salzes ist also folgende :

$$\left.\begin{matrix}PO \\ Mg, K\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O + 5\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O.$$

Die Analyse hat stets etwas zu wenig Kali ergeben, offenbar, weil das Salz durch Waschen zersetzt wird, es also auch, in verdünnterer Lösung entstehend, schon mit etwas dreibasisch-phosphorsaurer Magnesia gemengt sein kann.

Das Natronsalz

stellt man auf die Weise dar, dafs man zu 1 Atom phosphorsauren Natrons noch einmal so viel Phosphorsäure hin-

zufügt, als es schon enthält, und hierauf in oben angegebener Weise bei Zusatz der Magnesia verfährt, so dafs auf jedes Molecul $P^2\Theta^5$ zwei Mol. $Mg\Theta$ in Anwendung kommen. Das Salz krystallisirt in mikroscopischen Prismen, zeigt sich überhaupt dem Kalisalz sehr ähnlich. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten.

I. 0,842 Grm. verloren bei 110° C. 0,391 Wasser und gaben beim Glühen noch 0,048 Wasser ab.

II. 0,8166 Grm. gaben 0,303 pyrophosphorsaure Magnesia zur Bestimmung der Phosphorsäure und 0,088 Chlornatrium.

III. 0,831 Grm. gaben 0,3105 pyrophosphorsaure Magnesia zur Bestimmung der Magnesia.

Hieraus resultirt :

			berechnet	
I.	Wasser (bei 110° C.)	46,44	47,37	16 $H^2\Theta$
	Wasser (durch Glühen)	5,70	5,92	2 $H^2\Theta$
II.	Phosphorsäure	23,75	23,35	1 $P^2\Theta^5$
	Natron	10,78	10,20	1 $Na^2\Theta$
III.	Magnesia	13,45	13,16	2 $Mg\Theta$
		100,12	100,00.	

Die Formel des Salzes würde sein :

$$\left.\begin{matrix}P\Theta\\ Mg, Na\end{matrix}\right\}\Theta^3 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + 8\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Vermuthlich hatte das Salz beim Trocknen an der Luft schon eine geringe Menge Krystallwasser verloren, defshalb mögen die fixen Bestandtheile in etwas zu grofser Menge gefunden sein.

Halle, den 25. Juni 1866.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

32) Ueber das Sulfobenzol und Disulfobenzol;

von *M. Fleischer.*

Ueber die Einwirkung des Chlorobenzols, $C_6H_5(CHCl_2)$, auf weingeistiges Kaliumsulfhydrat liegen verschiedene, zum Theil nicht übereinstimmende Angaben vor. Cahours *) erhielt in heifsem Weingeist leicht lösliche Schüppchen von der Zusammensetzung C_7H_6S, die bei 64° schmolzen, beim Erkalten krystallinisch erstarrten, in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedeten und schon von verdünnter Salpetersäure mit Heftigkeit angegriffen wurden, unter Bildung eines in gelben glänzenden Blättchen krystallisirenden, in Alkalien löslichen Körpers. Zu denselben Resultaten gelangte Engelhardt **), während Buff ***) nur eine braune harzige, zur Untersuchung nicht einladende Substanz bekam, aus welcher bei Behandlung mit Salpetersäure auch keine Säure gewonnen wurde. Beilstein †) beobachtete bei Behandlung des Chlorobenzols (aus Bittermandelöl) mit weingeistigem Kaliumsulfhydrat das Auftreten eines Oels, das nach dem Kochen mit concentrirter Salpetersäure beim Erkalten feine, in Alkalien lösliche Krystallnadeln abschied. Das aus Toluol mit Chlor dargestellte Chlorobenzol — welches, wie jetzt bekannt, noch mit anderen dem Chloro-

*) Diese Annalen LXX, 40.

**) Centralblatt 1857, 659.

***) Diese Annalen C, 239.

†) Daselbst CXVI, 346.

benzol isomerischen Verbindungen gemengt ist — gab dasselbe Oel, aus welchem sich jedoch beim Stehen Krystalle absetzten, die aus heifser weingeistiger Lösung in wasserhellen, glasglänzenden, scharf ausgebildeten Octaëdern anschossen, bei 77 bis 78^0 und von einer anderen Darstellung stammend bei 84 bis 85^0 schmolzen; sie enthielten Chlor und Schwefel, und die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung führte zu einer der Formel G_7H_7ClS entsprechenden Zusammensetzung.

Meine Versuche bestätigen die von Cahours und Engelhardt herrührenden Angaben.

Das auf bekannte Weise aus Bittermandelöl und Phosphorchlorid dargestellte Chlorobenzol wurde mit weingeistigem Kaliumsulfhydrat, auf welches es in der Kälte nicht einzuwirken schien, etwa 12 Stunden im Wasserbade erwärmt und nach Abdestilliren des Weingeistes der flüssige Rückstand mit Wasser vermischt, welcher dann sogleich zu kleinen gelblich gefärbten Nadeln erstarrte. Von einer geringen Menge eines gelben Oeles wurden sie durch Waschen mit wenig Aether befreit und darauf in heifsem Weingeist gelöst, woraus sie langsam in weifsen glänzenden Blättern krystallisirten. — Sie sind leicht löslich in Aether und Benzol, krystallisiren aus Aether in durchsichtigen vierseitigen Prismen, schmelzen bei 68 bis 70^0, zersetzen sich in höherer Temperatur und besitzen die Zusammensetzung des *Sulfobenzols,* G_7H_6S.

Die Verbrennung wurde im Luftstrom mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei ausgeführt, weil beim Verbrennen mit chromsaurem Blei oder mit Kupferoxyd und nachherigem Ueberleiten von Sauerstoff der Kohlenstoff stets zu niedrig gefunden wurde.

1. 0,238 Grm. lieferten 0,599 Kohlensäure und 0,120 Wasser.
2. 0,206 „ „ 0,518 „ „ 0,100 „

3. 0,230 Grm. lieferten 0,579 Kohlensäure und 0,1105 Wasser.
   0,230 Grm. mit Soda und Salpeter geglüht lieferten 0,449 schwefelsaures Baryum.

Berechnet nach der Formel C_7H_6S			Gefunden		
			1.	2.	3.
C	84	68,8	68,6	68,6	68,7
H	6	4,9	5,6	5,4	5,3
S	32	26,3	—	—	26,8
	122	100,0.			

Die weingeistige Lösung des Sulfobenzols vereinigt sich nicht mit Quecksilberoxyd; mit den weingeistigen Lösungen von Sublimat und Bleizucker entstehen gelbliche, am Licht sich rasch zersetzende Niederschläge.

Brom wirkt auf die ätherische Lösung des Sulfobenzols ziemlich heftig ein. Nach Zusatz von Brom, bis keine Entfärbung mehr eintritt, setzen sich beim Verdunsten des Aethers braune, die Schleimhäute der Augen und Nase heftig angreifende Oeltropfen ab, die nicht in zur Untersuchung geeignete Form zu bringen waren.

Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht zersetzt das Sulfobenzol energisch, unter Entwickelung rother Dämpfe. Es tritt zuerst ein gelbliches Oel auf, das mit sauren schwefligsauren Alkalien keine Verbindung eingeht, bei der Destillation schweflige Säure, Bittermandelöl und Benzoësäure liefert und bei längerem Verweilen über Schwefelsäure kleine Krystallnadeln absetzt, zu deren Untersuchung aber nicht genug Material vorhanden war. Kocht man das Sulfobenzol oder dieses zuerst auftretende Oel längere Zeit mit Salpetersäure, so werden Schwefelsäure, Benzoësäure und eine Säure von der Zusammensetzung C_7H_6SO gebildet.

Die *Säure* C_7H_6SO läfst sich von der gleichzeitig und in überwiegender Menge auftretenden Benzoësäure nur schwierig trennen. Man neutralisirt die salpetersaure Lösung mit Soda, dampft ein und versetzt so lange mit Salzsäure,

als noch ein gelblicher Niederschlag entsteht; dieser besteht vorzugsweise aus der neuen Säure, während später, wenn die Salzsäure eine weifsliche Fällung erzeugt, Benzoësäure ausgeschieden wird. Zur vollständigen Entfernung der immer noch beigemengten Benzoësäure wird anhaltend im Kohlensäurestrome auf 160° erhitzt und wiederholt nach dem Anrühren mit wenig Wasser auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Schliefslich wird die Säure aus heifsem Wasser, worin sie leichter löslich ist als Benzoësäure, umkrystallisirt. Sie setzt sich aus der heifsen wässerigen Lösung als gelbliches krystallinisches Pulver ab, löst sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol und krystallisirt aus Weingeist und Benzol in weifsen, seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln. Bei starkem Erhitzen schwärzt sie sich ohne zu schmelzen. Die Zusammensetzung ist $2\,C_7H_6SO,\ H_2O$; das Krystallwasser entweicht beim Erhitzen bis 110° vollständig und der Rückstand löst sich dann nur schwer wieder in Wasser.

1. 0,207 Grm. der lufttrockenen Säure verloren bei 120° 0,012 Wasser.

2. 0,304 Grm. der lufttrockenen Säure verloren bei 120° 0,018 Wasser.

Berechnet nach der Formel $2\,C_7H_6SO,\ H_2O$	Gefunden		
	1.	2.	
6,1	5,9	5,8	Wasser.

1. 0,2255 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,5115 Kohlensäure und 0,0905 Wasser.

2. 0,195 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,433 Kohlensäure und 0,0755 Wasser.

0,159 Grm. bei 120° getrocknet lieferten mit Soda und Salpeter geglüht 0,2675 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet nach der Formel C_7H_6SO		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	84	60,9	61,8	60,5
H	6	4,4	4,4	4,4
S	32	23,2	—	23,1
O	16	11,5	—	—
	138	100,0.		

Der in der ersten Analyse zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt rührt her von einer Beimengung der so schwer vollständig zu entfernenden Benzoësäure.

Das *Baryumsalz*, $C_{14}H_{10}BaS_2O_2$, $4\,H_2O$, wurde durch Lösen der Säure in Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und der filtrirten Flüssigkeit mit Alkohol als weifses krystallinisches Pulver erhalten, das sich in Wasser leicht löste und daraus beim Verdunsten in harten, aus kleinen Warzen zusammengesetzten Rinden wieder abschied. Das Krystallwasser entweicht schon beim Stehen über Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 110°.

0,242 Grm. lieferten beim Erhitzen auf 110° 0,036 Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{10}BaS_2O_2$, $4\,H_2O$	Gefunden
14,9	14,9 Wasser.

0,223 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,332 Kohlensäure und 0,050 Wasser.

0,2305 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,131 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{10}BaS_2O_2$		Gefunden
C	168	40,9	40,6
H	10	2,4	2,5
Ba	137	33,3	33,4
S	64	15,6	—
O	32	7,8	—
	411	100,0.	

Diese Säure ist isomerisch mit der von Cloëz *) dargestellten Thiobenzoësäure, in den Eigenschaften aber, soweit aus den vorliegenden Angaben ersichtlich, wesentlich davon verschieden. Ich hätte die von mir entdeckte Säure einer ausführlicheren Untersuchung unterworfen, wenn es nicht so äufserst mühsam wäre, gröfsere Mengen derselben darzustellen, denn bei weitem der gröfste Theil des Sulfobenzols verwan-

*) Diese Annalen CXV, 27.

delte sich stets bei Behandlung mit Salpetersäure in Benzoësäure.

Die *trockene Destillation* des Sulfobenzols liefert zum Theil die Producte, welche Märker *) bei der Destillation des Benzylsulfürs und Benzylbisulfür beobachtete, nämlich Toluylen oder Stilben, C_7H_6 **), Tolallylsulfür, $C_{14}H_{10}S$, und Thionessal, $C_{26}H_{18}S$. — Beim Erhitzen steigt das Thermometer schnell über 250° und es destillirt unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwickelung eine gelbliche, in der Vorlage erstarrende Flüssigkeit; sobald der Rückstand in der Retorte in ruhigen Flufs gekommen ist, destillirt bei sehr gesteigerter Temperatur noch eine bedeutende Menge einer schon im Retortenhalse erstarrenden Substanz über und in der Retorte bleibt schliefslich ziemlich viel Kohle.

Der zuerst übergehende Körper ist *Toluylen.* Es wurde durch Waschen mit wenig Aether von etwas anhängendem, unangenehm riechendem Oel befreit und durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist vollständig gereinigt. Es krystallisirt in schönen vierseitigen Prismen oder auch in aneinander gereihten rhombischen Tafeln, schmilzt bei 118 bis 120° und besitzt überhaupt die sehr characteristischen Eigenschaften des Toluylens. Um die Identität ganz aufser Zweifel zu setzen, wurde noch durch Zusatz von Brom zur ätherischen Lösung das äufserst schwer lösliche Bromtoluylen dargestellt, von welchem 0,237 Grm. mir 0,2656 AgBr = 47,6 pC. Br lieferten; die Formel $C_{14}H_{12}Br_2$ verlangt 47,1 pC. Br.

Die im Retortenhalse erstarrte Substanz war ein Gemenge von *Tolallylsulfür*, *Thionessal* und Schwefel, welche erstere durch Abschlämmen und sehr oft wiederholtes Umkrystalli-

---

*) Diese Annalen CXXXVI, 91.

**) Ueber die Richtigkeit der Formel C_7H_6 oder $C_{14}H_{12}$ werden jetzt in Ausführung begriffene Versuche entscheiden. *Limpricht.*

siren aus grofsen Mengen Weingeist vom Schwefel und von einander getrennt wurden. — Das Tolallylsulfür wurde als weifses krystallinisches, bei 145° schmelzendes Pulver erhalten, das in Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich war.

0,171 Grm. lieferten beim Glühen mit Soda und Salpeter 0,1823 schwefelsaures Baryum. Die Formel $C_{14}H_{10}S$ verlangt 15,2 pC. S; gefunden 14,6 pC. S.

Das Thionessal ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, in Benzol und Alkohol noch schwerer löslich als das Tolallylsulfür. Es krystallisirte in langen weifsen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die bei 178° schmolzen.

0,170 Grm. lieferten beim Glühen mit Soda und Salpeter 0,1155 schwefelsaures Baryum. Die Formel $C_{26}H_{18}S$ verlangt 8,8 pC. S; gefunden 9,3 pC. S.

Die nähere Untersuchung dieser beiden letztgenannten Körper ist noch nicht von mir vollendet.

Bei der Darstellung des Sulfobenzols aus Chlorobenzol und Kaliumsulfhydrat entstand noch eine andere Verbindung, sehr wahrscheinlich $C_7H_6S_2$ zusammengesetzt, welche ihre Entstehung wohl einer Verunreinigung des Kaliumsulfhydrats mit Zweifach-Schwefelkalium verdankt. Als nämlich nach Digestion des weingeistigen Kaliumsulfhydrats mit dem Chlorobenzol der Weingeist abdestillirt und aus dem Rückstande das Sulfobenzol mit Wasser gefällt worden war, färbte sich die abgegossene wässerige Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure schön roth und entfärbte sich dann langsam unter Abscheidung eines rothen, unangenehm riechenden Oeles. Dasselbe war leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether, krystallisirte nicht, und lieferte beim Kochen der weingeistigen Lösung mit Quecksilberoxyd ein Harz, das sich aus der Auflösung in Benzol in kleinen gelben verfilzten Nadeln wieder absetzte. Die Zusammensetzung dieser Nadeln war $C_{14}H_{10}HgS_4$.

1. 0,1880 Grm. lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,231 Kohlensäure, 0,041 Wasser und 0,076 Quecksilber.
2. 0,2275 Grm. lieferten beim Glühen mit Soda und Salpeter 0,0635 schwefelsaures Baryum und 0,100 Quecksilberoxyd.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{10}HgS_4$			Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	168	32,2	33,5	—
H	10	1,9	2,4	—
Hg	200	39,5	40,4	39,3
S	128	25,4	—	25,8
	506	100,0.		

Die weingeistige Lösung des Oels gab mit Blei-, Silber- und Kupfersalzen schwarze, mit Platin- und Goldsalzen braune, mit Eisensalzen weifse, mit Nickelsalzen violette Niederschläge; Sublimat erzeugte einen hellgelben, in allen Lösungsmitteln schwer löslichen Niederschlag von nicht constanter Zusammensetzung. — Die trockene Destillation dieses Disulfobenzols lieferte dieselben Producte wie das Sulfobenzol.

Es wurde auch das Verhalten einer weingeistigen Schwefelkaliumlösung gegen Chlorobenzol studirt und dabei ein dunkel gefärbtes, widerlich riechendes, leicht in Aether, schwerer in Weingeist lösliches Oel gewonnen, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Eine gröfsere Menge der Destillation unterworfen lieferte wieder vorzugsweise Toluylen, Tolallylsulfür und Thionessal.

Obgleich schon auf anderem Wege der Beweis geführt ist, dafs beim Einleiten des Chlors in Toluol auch viel Chlorobenzol erhalten wird, so habe ich doch noch das Chlorsubstitutionsproduct des Toluols, welches zwischen 202 und 206° siedete, mit weingeistigem Kaliumsulfhydrat behandelt. Das resultirende Sulfobenzol glich in *allen* Eigenschaften vollkommen dem oben beschriebenen.

0,1665 Grm. lieferten 0,42 Kohlensäure und 0,0795 Wasser.

0,2485 Grm. lieferten mit Soda und Salpeter verbrannt 0,4735 schwefelsaures Baryum.

Berechnet nach der Formel C_7H_6S			Gefunden
C	84	68,8	68,8
H	6	4,9	5,3
S	32	26,3	26,5
	122	100,0.	

Das Auftreten anderer Krystalle (C_7H_7ClS ?), welche Beilstein beobachtete, konnte ich nicht nachweisen.

Greifswald, den 15. August 1866.

Ueber das Aethyliden;

von *Bernhard Tollens.*

Im Septemberheft dieser Annalen findet sich die Abhandlung von Lothar Meyer, in welcher dieser Chemiker seine Versuche, das Aethyliden aus Chloräthyl durch Chlorwasserstoffentziehung zu erhalten, beschreibt.

Da es mir voraussichtlich nicht möglich sein wird, meine Arbeit *) bald wieder aufzunehmen, so sei es erlaubt, den Gedankengang, der mich dabei geleitet hat, in Kürze darzulegen.

Acetylen wie Allylen besitzen die bekanntlich bis jetzt nur an wenigen Körpern beobachtete Eigenschaft, ammoniakalische Silber- und Kupferlösung zu fällen. Mit einiger Wahrscheinlichkeit kann man beiden eine übereinstimmende Structur zuschreiben, in welcher ein Endkohlenstoff mit nur einem Atome Wasserstoff verbunden ist, nämlich $\begin{cases} CH \\ CH \end{cases}$ und $\begin{cases} CH \\ C \\ CH^3 \end{cases}$, wie aus folgender Betrachtung sich ergiebt.

*) Diese Annalen CXXXVII, 311.

Nimmt man für Aethylenchlorür, wie man bei der Formel $\left\{\begin{matrix}CH^3\\CHCl^2\end{matrix}\right.$ für Aethylidenchlorür ja kaum anders kann, die Structur $\left\{\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\right.$ an, so erhält bei symmetrischem Austritt von 2 HCl, wogegen kein Grund vorliegt, das Acetylen die Formel $\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right.$.

Das Allylen entsteht auf gleiche Weise aus dem Methylchloracetol $\left\{\begin{matrix}CH^3\\CCl^2\\CH^3\end{matrix}\right.$ und dem isomeren Propylenchlorür $\left\{\begin{matrix}CH^2Cl\\CHCl\\CH^3\end{matrix}\right.$, es entsteht zuerst $\left\{\begin{matrix}CH^2\\CCl\\CH^3\end{matrix}\right.$ gechlortes Propylen, dem man nicht füglich eine andere Constitution beilegen kann, und durch weiteren HCl-Verlust entweder $\left\{\begin{matrix}CH\\C\\CH^3\end{matrix}\right.$ oder $\left\{\begin{matrix}CH^2\\C\\CH^2\end{matrix}\right.$.

Borsche und Fittig *) haben das Allylen aus zweifach-gechlortem Methylchloracetol mit Natrium dargestellt. Man kann für diesen Körper zwei Formeln annehmen $\left\{\begin{matrix}CHCl^2\\CCl^2\\CH^3\end{matrix}\right.$ und $\left\{\begin{matrix}CH^2Cl\\CCl^2\\CH^2Cl\end{matrix}\right.$; mir scheint die erstere wahrscheinlicher, da wir auch sonst Beispiele haben, z. B. das sehr nahe liegende des gechlorten Chloräthyls, dafs sich ein neu eintretendes Chloratom neben das früher vorhandene lagert, gleichsam durch Polarisation **).

Die erstere würde also mit Natrium $\left\{\begin{matrix}CH\\C\\CH^3\end{matrix}\right.$, die zweite $\left\{\begin{matrix}CH^2\\C\\CH^2\end{matrix}\right.$ liefern.

*) Diese Annalen CXXXIII, 111.

**) Vgl. Cunze und Hübner, Zeitschr. f. Chem. 1865, 496. Sogar Kekulé's scheinbar widersprechende Ansicht über den Eintritt der Halogene in die aromatischen Körper kann man in Einklang mit dieser Hypothese bringen.

Wie Baeyer *) auch hervorhebt, läfst sich das Allylen immer in die Gruppe CH^3, das Methyl, und in die Acetylengruppe C^2H spalten.

Ein Körper, der die eben besprochene Eigenthümlichkeit der Constitution, d. i. einen Endkohlenstoff mit nur 1 H jedenfalls besitzt, ist das Aethyliden, wie aus der Formel $\begin{cases} CH^3 \\ CHCl^2 \end{cases}$ für das Aethylidenchlorür hervorgeht. Es war defshalb interessant, dessen Darstellung zu versuchen, da, falls es auch im Gegensatz zum Aethylen die Eigenschaft besitzt, ammoniakalische Silber- und Kupferlösung zu fällen, die beregte Ansicht über die Constitution des Acetylens und Allylens wenigstens zu sehr grofser Wahrscheinlichkeit gelangen wird.

Leider ist es Lothar Meyer, wie mir, nicht gelungen, es abzuscheiden; wahrscheinlich ist seine Constitution so wenig stabil, dafs bei den angewandten starken Reagentien es zerstört oder in Aethylen übergeführt worden ist.

Bonn, im September 1866.

Ueber die Verbindungen des chlorwasserstoffsauren Glycidäthers mit den Chloriden der Säureradicale und den Säure-Anhydriden;

von *P. Truchot* **).

In einer ersten Mittheilung ***) habe ich gezeigt, dafs das Epichlorhydrin sich nach gleichen Aequivalenten mit der

*) Diese Annalen CXXXV, 290.

**) Compt. rend. LXIII, 273.

***) Diese Annalen CXXXVIII, 297.

Chlorverbindung eines Säure-Radicals oder einem Säure-Anhydrid verbinden und so durch Synthese Glycerin-Aetherarten bilden kann. Ich habe überdiefs angegeben, dafs sich diese Körper auch nach anderen Verhältnissen unter einander vereinigen, und ich will jetzt Mittheilung über den weiteren Verfolg dieser Untersuchung machen, welche ich nach der Darstellung einer genügenden Menge dieser neuen Aetherarten wieder aufgenommen habe.

Erhitzt man ein Gemische von Epichlorhydrin und Acetylchlorür in geschlossenem Gefäfse 30 Stunden lang auf 100°, so erhält man bei nachheriger Destillation zuerst eine gewisse Menge Acetodichlorhydrin; dann steigt das Thermometer, und wenn man, statt die Destillation unter gewöhnlichem Drucke fortzusetzen, unter einem Druck von 2 Centimeter Quecksilberhöhe operirt, so kann man zwei Producte scheiden, deren eines gegen 190° und das andere gegen 260° siedet.

Die Analyse des ersteren führt zu der Formel :

$$\left.\begin{matrix}(\Theta_3H_5)_2 \\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2. \atop Cl_3$$

Es resultirt aus der Vereinigung von 2 Aeq. chlorwasserstoffsaurem Glycidäther mit 1 Aeq. Acetylchlorür. Es ist das *Acetotrichlorhydrin* des Diglycerinalkohols $\left.\begin{matrix}(\Theta_3H_5)_2 \\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5$ von Lourenço *).

Die Analyse des zweiten Productes führt zu der Formel :

$$\left.\begin{matrix}(\Theta_3H_5)_3 \\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3. \atop Cl_4$$

3 Aeq. chlorwasserstoffsaurer Glycidäther haben sich mit 1 Aeq. Acetylchlorür vereinigt und das *Acetoquadrichlorhydrin* von Lourenço's Triglycerinalkohol $\left.\begin{matrix}(\Theta_3H_5)_3 \\ H_5\end{matrix}\right\}\Theta_7$ gebildet.

*) Diese Annalen CXIX, 228.

Durch 20 stündiges Erhitzen eines Gemisches von chlorwasserstoffsaurem Glycidäther und wasserfreier Essigsäure in geschlossenem Gefäfse auf 200° habe ich aufser dem Diacetochlorhydrin ein unter einem Druck von 2 Centimeter Quecksilberhöhe bei 240° siedendes Product erhalten, dessen Analyse der Formel :

$$\left.\begin{matrix} \Theta_3H_5 \\ (\Theta_2H_3\Theta)_4 \end{matrix}\right\}\Theta_3 \atop Cl$$

entspricht. Hier ist 1 Aeq. chlorwasserstoffsaurer Glycidäther mit 2 Aeq. wasserfreier Essigsäure zusammengetreten. Das Epichlorhydrin verhält sich gegenüber der wasserfreien Essigsäure nicht mehr so wie gegenüber dem Acetylchlorür; es verhält sich wie das Aldehyd und das Acroleïn. Bekanntlich hat Geuther Verbindungen dieser Körper mit wasserfreier Essigsäure im Verhältnifs von 1 Aeq. der ersteren auf 2 Aeq. der letzteren erhalten.

Ich will bezüglich der Formel des von mir erhaltenen Productes noch bemerken, dafs die Mineralchemie analoge Verbindungen aufzuweisen hat. So besitzt der Wagnerit, ein Magnesium enthaltendes Phosphofluohydrin, eine Zusammensetzung, welche Wurtz *) durch die Formel :

$$\left.\begin{matrix} P\Theta''' \\ 2\,Mg'' \end{matrix}\right\}\Theta_3 \atop Fl$$

ausdrückt. Bekanntlich haben auch Deville und Caron analoge Verbindungen künstlich dargestellt.

*) Leçons de Philosophie chimique, p. 203.

Ueber das Vorkommen von Indium im Wolfram;

von *F. Hoppe-Seyler.*

In der Sammlung des hiesigen Schlofslaboratoriums befand sich eine kleine Portion Wolframerz von unbekanntem Fundorte, welches von mir zur Darstellung von Wolframsäure benutzt, und zwar theils nach Scheibler's Vorschrift mit kohlensaurem Natron geschmolzen, theils mit Salzsäure und Salpetersäure ausgekocht wurde. In der von beiden Portionen erhaltenen salzsauren Lösung der im Erze mit der Wolframsäure verbundenen Metalle fand sich neben einer recht geringen Quantität Zink, die nicht bestimmt wurde, auch etwas Indium, und zwar wurden bei einer vorläufigen Bestimmung aus 122,6 Grm. Erz durch mehrmaliges Auskochen mit Salzsäure und Salpetersäure 0,028 Grm. oder 0,0228 pC. Indiumoxyd gewonnen.

Zur Trennung von den anderen Metallen war das Indium zuerst aus der essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff, dann aus der mit schwefliger Säure gekochten salzsauren Lösung durch Stehenlassen mit kohlensaurem Baryt, endlich aus der schwefelsauren Lösung mit Ammoniak gefällt. Aus dem Oxyde wurde das Metall durch Reduction mittelst Wasserstoff dargestellt. Für den spectralanalytischen Nachweis des Indiums im Wolfram genügte es, 1 Grm. des feingepulverten Minerals mit Salz- und Salpetersäure auszukochen, durch kohlensaures Natron die Säure abzustumpfen, nach Zusatz von überschüssigem essigsaurem Natron mit Schwefelwasserstoff zu fällen, den Niederschlag in verdünnter Salzsäure zu lösen, in der angegebenen Weise nochmals zu

fällen und den letzteren Niederschlag der Spectralprüfung zu unterwerfen.

Ein Wolframerz von Zinnwald, welches ich von Prof. Quenstedt erhielt, erwies sich gleichfalls indiumhaltig.

Da das Indium auch im Wolfram in Gesellschaft von Zink auftritt, lag der Gedanke nahe, dafs vielleicht das Erz mit einer indiumreichen Blende verunreinigt sei; es liefs sich jedoch kein Schwefelgehalt im Erze nachweisen.

Obwohl nach der obigen vorläufigen Bestimmung der Gehalt des Wolframs an Indium nur wenig höher ist, als der des Freiberger Zinks nach Winkler's Bestimmung, würde dennoch, wenn das Wolfram allgemein einen derartigen Indiumgehalt zeigt, die Gewinnung dieses noch so seltenen Metalls neben der Wolframsäure aus diesem Erze immerhin lohnend sein, und zwar scheint nach einem Versuche, welcher mit 147 Grm. Wolfram angestellt wurde, das viel billigere und bequemere Verfahren von Scheibler zur Gewinnung des wolframsauren Natrons keinen bemerkbaren Verlust an Indium herbeizuführen. Nach Auskochen der Schmelze mit Wasser wird das Indium neben Eisen, Mangan und Zink durch Salzsäure gelöst und von diesen Metallen in bekannter Weise getrennt.

Tübingen, 8. August 1866.

Ueber den angeblichen Kochsalzgehalt des Extractum Carnis americanum;

von *Justus von Liebig.*

In dem Droguenberichte der Herren Gehe & Comp. in Dresden findet sich bei der Erwähnung des Extractum Carnis americanum folgende Stelle: „Doch versäumten wir nicht, auch das ächte amerikanische Präparat, das sich durch schöne salbenartige Consistenz und helle lichtbraune Farbe auszeichnet, *dabei jedoch mit starkem Zusatz von Salz versehen ist*, von dem Depot der Société Fray-Bentos in Antwerpen kommen zu lassen."

Diese Angabe, dafs der Fleischextract von Fray-Bentos mit starkem Salzzusatz versehen sei, ist durchaus falsch, und ich verstehe nicht, wie die Herren Gehe & Comp. zu derselben gekommen sein mögen. Ich kann diefs um so bestimmter behaupten, da ich die Stelle als Director des wissenschaftlichen Departements bei der Fray-Bentos-Gesellschaft übernommen habe, unter Bedingungen, welche darauf berechnet sind, dem Publikum die vollste Bürgschaft für die Reinheit und Aechtheit des Extractum Carnis, welches meinen Namen trägt, zu sichern.

Einer meiner vieljährigen Assistenten, Herr Seekamp, leitet den chemischen Theil der Fleischextractfabrikation in Fray-Bentos, er fabricirt den Extract; ein zweiter meiner Assistenten und ein gleich zuverlässiger Mann, Herr Dr. Finck, ist in Antwerpen beim Generaldepot der Gesellschaft angestellt, und zwar ganz unabhängig von derselben; der letztere nimmt den aus Süd-Amerika ankommenden Extract

in Empfang und ist verpflichtet mir *von jedem* Collo Extract, der in zugelötheten, 42 bis 45 Pfund haltigen Blechbüchsen nach Europa verschickt wird, eine Probe nach München zu senden, die in meinem Laboratorium auf ihren Wasser- und Aschengehalt, so wie auf den in Weingeist von 80 pC. löslichen Extract und auf ihren Leimgehalt untersucht wird. Dasselbe geschieht mit dem Extract, welcher direct von dem Generaldepot an die hiesige Hofapotheke abgegeben wird.

Kein Extract gelangt in den Handel, der nicht von mir begutachtet worden ist.

Da der Fleischsaft kein Kochsalz oder nur Spuren enthält, so kann auch der Fleischextract nicht kochsalzhaltig sein; ein Zusatz von Kochsalz, der nur eine Gewichtsvermehrung, zum Nachtheil der Käufer, bezwecken könnte, müfste hiernach als ein absichtlicher Betrug angesehen werden.

Jeder Apotheker ist vollkommen in der Lage, durch die einfache Untersuchung der Asche des Extracts sich von der Falschheit dieser Angabe zu überzeugen.

Der von den Agenten der Gesellschft direct bezogene Extract ist nicht mit Kochsalz versetzt und es ist kein mit Kochsalz versetzter Extract von Fray-Bentos jemals in den Handel gebracht worden. Richtig ist, dafs der Extract auf der Zunge salzig schmeckt, und dafs man sehr häufig Krystalle darinnen bemerkt, aber diese bestehen aus Kreatin oder saurem phosphorsaurem Kali, welche beide zu seiner normalen Zusammensetzung gehören.

Jeder Apotheker weifs, dafs es unmöglich ist, einen Extract von stets gleichförmiger Beschaffenheit und Farbe darzustellen, und so habe ich denn als Grenzen zur Beurtheilung des südamerikanischen Extractes folgende Verhältnisse angenommen :

Der Wassergehalt darf schwanken zwischen 16 bis 21 pC.
Der Aschengehalt „ „ „ 18 „ 22 „
Der in Weingeist von 80 pC. lösliche Extract
mufs betragen zwischen . . . . . 56 „ 66 „

Wenn der in Antwerpen ankommende Extract mehr wie 21 pC. Wasser enthält, so sind dorten Einrichtungen getroffen, um denselben concentrirter zu machen. Es ist diefs bis jetzt aber nur ein- oder zweimal vorgekommen. In der Regel enthält der Extract weniger wie 17 pC. Wasser und mehr als 56 pC. in Weingeist lösliche Bestandtheile; leimhaltiger, gelatinöser oder pappiger Extract darf nicht zum Verbrauche kommen.

Ich habe viele Sorten Extractum Carnis germanicum untersucht und bis jetzt noch keine gefunden, die unter 24 pC. Wasser enthielt, dagegen manche, welche 28 bis 36 pC. Wasser hatten, was natürlich auf den Preis von Einflufs ist.

Eine Probe von einem Extracte, welcher in Darmstadt fabricirt wird, gab bei der Analyse 36 pC. Wasser und nahe 9 pC. Kochsalz. Der Fabrikant macht kein Geheimnifs aus dem Kochsalzzusatz, und es liefse sich dagegen kaum etwas sagen, wenn auf dem Zettel der Gefäfse, worin er verkauft wird, nicht gedruckt wäre, dafs sein Extract nach „Liebig's Procefs" bereitet wäre; der nach meiner Methode bereitete Extract enthält aber kein Kochsalz.

Der Extract darf keinen Leim enthalten; es ist klar, dafs wenn darin $1/2$ oder 1 pC. Leim als zulässig angesehen wird, dafs in diesem Fall ein Gehalt von $1^1/_2$ oder 2 pC. kaum tadelnswerth, wenigstens nicht als eine Fälschung anzusehen ist. Von diesem Gesichtspunkte aus mufs man den Leimgehalt als den wahren Feind des ächten Fleischextractes betrachten, denn wenn er zugelassen wird, so ist damit der

Verschlechterung die Thüre geöffnet, und es läfst sich alsdann voraussehen, dafs derselbe in kurzer Zeit wieder zu dem Range der sogenannten Consommé- oder Bouillontafeln zurücksinken werde, die nur aus einem hellen Tischlerleim bestehen.

Man mufs sich übrigens in Beziehung auf den Leimgehalt und der Wirkung der Gerbsäure auf den gelösten Fleischextract nicht zu falschen Schlüssen verleiten lassen, denn auch der mit kaltem Wasser dargestellte Extract giebt mit Gerbsäure einen zusammenklebenden Niederschlag, der eine sehr stickstoffreiche Substanz, aber keinen Leim, d. h. keinen gelatinirenden, beim Verkohlen unangenehm nach Leim riechenden Stoff enthält.

Was die Farbe und den Geschmack des Extractes von Fray-Bentos betrifft, so ist ihre wechselnde Beschaffenheit kein Zeichen von Fehlern in der Fabrikation, sondern sie hängt von dem Geschlechte und dem Alter der verwendeten Thiere ab.

Das Fleich von Ochsen giebt einen Extract von dunklerer Farbe und einem Geschmack, der im concentrirten Zustande an Wildpret, an Reh- oder Hirschfleischbraten erinnert, in verdünnter Lösung aber angenehm ist; der Extract von Kuhfleisch ist milder und heller und wird von Manchen im Geschmack für feiner gehalten. Das Fleisch von Thieren unter vier Jahren ist für die Extractbereitung nicht brauchbar, der daraus bereitete Extract ist pappig und schmeckt fade und nach Kalbfleisch.

Eine Aussonderung der Kühe von den Ochsen ist bei einer so grofsen Fabrikation, wie man sich leicht denken kann, nicht möglich, und so wechselt denn die Farbe und der Geschmack, je nachdem das Fleisch von Ochsen oder Kühen in der täglichen Verarbeitung vorwaltet.

In der Fabrik in Fray-Bentos wird durchschnittlich von 34 Pfund reinem Muskelfleische (entsprechend 45 Pfund Metzgerfleisch mit Fett, Gewebe und Knochen) ein Pfund Extract erhalten, so dafs ein Ochs oder eine Kuh selten mehr als 8 bis 9 Pfund Extract giebt.

Manche Personen haben das Vorurtheil, dafs in Südamerika auch Pferdefleisch zur Extractbereitung diene, allein die Pferde sind dorten theurer als das Rindvieh; die Fleischbrühe von Pferdefleisch bildet, wie ich früher gezeigt habe (diese Annalen LXII, 291), beim Abdampfen Häute auf ihrer Oberfläche, wie Milchhäute, die sich eben so oft erneuern, als man sie hinwegnimmt; der Extract ist dick und schleimig, er löst sich nicht klar im Wasser und schmeckt immer nach Fett, so dafs er gar nicht in den Handel gebracht werden könnte.

Dagegen liefert Hammelfleisch einen Extract von ausgezeichnet angenehm aromatischem Geschmack, der durchaus nicht an seinen Ursprung erinnert; es ist zu hoffen, dafs die Fabrik in Fray-Bentos im nächsten Jahre in der Lage ist, auch diesen Extract zu fabriciren; in England wird bekanntlich die Fleischbrühe von Hammelfleisch von den Aerzten sehr hoch geschätzt und zur Abwechslung dürfte der Hammelfleischextract vielen Consumenten sehr willkommen sein.

Zur Kenntnifs des Osmiums.

Es scheint allgemein angenommen zu sein, dafs in der Masse, die man durch Schmelzen von Osmium mit Kalihydrat erhält, das Osmium als Osmiumsäure, OsO^4, enthalten sei.

Diefs ist nicht richtig. Denn während aus einer gelben wässerigen Lösung von Osmiumsäure in Kali durch Säuren nichts gefällt, sondern diese nur entfärbt wird, bewirken Säuren in der Lösung jener durch Schmelzen gebildeten Verbindung, auch wenn salpetersaures oder chlorsaures Kali zur Oxydation nicht angewendet waren, einen starken schwarzen Niederschlag, unter gleichzeitiger Bildung von Osmiumsäure. Die durch Schmelzen entstandene Verbindung enthält also offenbar eine niedrigere Oxydationsstufe, die bei der Trennung vom Kali in Osmiumsäure und ein schwarzes Oxyd zerfällt. Es kann nicht die von Fremy entdeckte osmige Säure, OsO^3, sein, denn die Lösung des Kalisalzes derselben ist violett, während die Lösung der geschmolzenen Verbindung tief und rein gelb ist.

Wird Ruthenium mit Kalihydrat geschmolzen (ohne salpetersaures oder chlorsaures Kali), so erhält man eine schwarzbraune Masse, die sich mit tief orangegelber Farbe vollkommen in Wasser löst. Aus dieser Lösung wird bekanntlich durch Salpetersäure ein schwarzes Oxyd gefällt, indem sie zugleich einen ozonähnlichen Geruch annimmt, wahrscheinlich von Ruthensäure, RuO^4.

Dieses ganz gleiche Verhalten von Osmium und Ruthenium ist schon darum bemerkenswerth, weil es zeigt, dafs auf diese Weise die beiden Metalle, wenn sie, wie gewöhnlich, zusammen vorkommen, nicht getrennt werden können.

Der Gegenstand verdient also noch eine nähere Untersuchung. Auch was Claus darüber angiebt, ist nicht klar und entscheidend. Er sagt*) : „Läfst man ein Stück Aetzkali sich in einer Lösung von Osmiumsäure (OsO^4) auflösen,

*) Journ. f. pract. Chemie XC, 91.

so entsteht eine blutrothe Auflösung und es bildet sich sehr rasch unter Verlust von Sauerstoff KO, OsO^3. Bei dem grofsen Ueberschufs von Kali könnte sich Kaliumsuperoxyd bilden, das nur sehr langsam, und daher nicht wahrnehmbar, Sauerstoff entläfst. Diese rothe Flüssigkeit riecht noch sehr lange nach Osmiumsäure, bis sie zuletzt den Geruch verliert und sich ihr pfefferartiger Geschmack in einen süfs zusammenziehenden des Salzes KO, OsO^3 umgeändert hat; dann ist das Ganze in dieses Salz ohne Reductionsmittel umgewandelt."

Aber dann müfste die Lösung violett geworden sein, was nicht geschieht. Eine Sauerstoffentwickelung habe ich hierbei durchaus nicht wahrnehmen können. Nimmt man festes Kali, so bemerkt man allerdings eine schwache Gasentwickelung; aber jedes geschmolzene Kalihydrat löst sich in Wasser unter schwacher Gasentwickelung. Eher wäre zu vermuthen, es bilde sich Wasserstoffsuperoxyd, das ich aber auch nicht nachweisen konnte.

Ich habe noch Folgendes beobachtet: Sublimirte Osmiumsäure im Ueberschufs wurde in Kalilauge gelöst und die tief rothgelbe Lösung zur freiwilligen Verdunstung über Kalihydrat stehen gelassen. Es bildeten sich warzenförmige, ganz undurchsichtige Krystall-Aggregationen, die mit rothgelber Farbe in sehr wenigem Wasser wieder löslich waren, ohne Zurücklassung der geringsten Spur des so schwer löslichen violetten osmigsauren Kali's. Aus dieser concentrirten Lösung fällte Salpetersäure weifse Osmiumsäure, die aber bald grau wurde durch gleichzeitige Ausfällung von schwarzem Oxyd, dessen Menge sich allmälig vermehrte.

Metallisches Osmium wurde bei Glühhitze mit Kalihydrat geschmolzen. Die schwarze Masse löste sich vollkommen in Wasser mit tief rothgelber Farbe. Die Lösung wurde durch Abdestilliren in einer Retorte bis auf $^1/_4$ concentrirt, wobei

nur sehr wenig Osmiumsäure überging, und verschlossen stehen gelassen. Bis zum andern Tag hatten sich daraus eine Menge kleiner Octaëder von violettem osmigsaurem Kali abgesetzt. Durch die davon abgegossene gelbe Lösung wurde lange ein Strom von reinem Kohlensäuregas geleitet. Sie wurde nach und nach farblos und dann violett, unter Abscheidung eines graulich-violetten Niederschlags und Freiwerden von Osmiumsäure. Der Niederschlag löste sich mit violetter Farbe in vielem Wasser, unter Zurücklassung von wenigem schwarzem Oxyd. Aus dieser Lösung wurde durch Salpetersäure ein schwarzes Oxyd gefällt, unter Bildung von Osmiumsäure. Auf gleiche Weise wirkt Kohlensäure auf die Lösung der violetten Krystalle.

Uebergieſst man das schwarze Oxyd mit concentrirter Salzsäure, so entsteht zuerst eine purpurfarbene Lösung, die dann gelbbraun und zuletzt grün wird. Beim Erhitzen wird sie bräunlich-gelb. Durch schweflige Säure wird sie dann rein gelb, und auch beim Sieden damit wird nichts reducirt. Aber Zink fällt daraus das Metall in schwarzen Flocken.

W.

Berichtigung.

In meiner, Annalen Bd. CXXXIX publicirten Arbeit „Ueber Malonsäure" ist aus Versehen ein falsches Citat aufgeführt. Die angegebene Methode, Barbitursäure darzustellen, ist nicht von Baeyer, sondern von Finck (diese Annalen Bd. CXXXII) gefunden worden.

Carl Heintzel.

Ausgegeben den 7. November 1866

// ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXL. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

10) Ueber die Producte der trockenen Destillation einiger glycolsauren Salze;

von *W. Heintz.*

Die zufällige Beobachtung, dafs bei der Erhitzung des glycolsauren Kupfers bis zur Zersetzung der Geruch des Dioxymethylens entwickelt wird, liefs mich hoffen, in der trockenen Destillation dieses Salzes eine vortheilhafte Methode zur Darstellung des genannten Körpers zu finden. Wenn nun auch diese Hoffnung sich nicht erfüllt hat, so sind doch die bei den in Folge dessen ausgeführten Versuchen erhaltenen Resultate nicht ganz ohne Interesse und der Mittheilung nicht unwerth.

Erhitzt man das glycolsaure Kupferoxyd vorsichtig in einer Retorte, so schmilzt es, indem es sich bräunt. Unter Blasenwerfen geht eine in Wasser lösliche, dickflüssige, sauer reagirende, nur wenig gefärbte Flüssigkeit über, welche einen etwas brenzlichen, aber zugleich den stechenden Geruch des Dioxymethylens besitzt. Wie dieses reizen die

schon bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Destillate sich entwickelnden Dämpfe die Schleimhaut der Nase und der Augen sehr stark. Versetzt man das Destillat mit Wasser, so trübt es sich und setzt eine kleine Menge eines weifsen, pulverigen Bodensatzes ab, der alle Eigenschaften des Dioxymethylens besitzt.

Kocht man diese Flüssigkeit, so geht ein trübes, brenzlich und nach Dioxymethylen riechendes Wasser über, das mit Kalkmilch gekocht intensiv gelb wird und den Geruch nach Melasse annimmt, welcher jedoch durch den brenzlichen Geruch verdeckt wird.

Es bildet sich also in der That bei der trockenen Destillation des glycolsauren Kupfers Dioxymethylen, aber nur in so geringer Menge, dafs die Darstellung desselben auf diesem Wege sehr unvortheilhaft sein würde.

Zur weiteren Untersuchung des sauren Destillats habe ich die filtrirte, bis zur Geruchlosigkeit gekochte wässerige Lösung desselben mit Kalkmilch gesättigt und die erhaltene Lösung eingedampft. Nach hinreichender Concentration derselben schied sich ein in feinen mikroscopischen Nadeln krystallisirtes Salz aus, welches durchaus das Ansehen und die Löslichkeit, überhaupt die Eigenschaften des glycolsauren Kalks besafs. Die davon getrennte Flüssigkeit lieferte beim weiteren Verdunsten noch mehr dieser Krystalle. Es ist mir nicht gelungen, darin noch eine andere Substanz aufzufinden. Auch diglycolsaure Kalkerde habe ich in dem ausgeschiedenen Salze nicht auffinden können.

Dafs das gewonnene Kalksalz wirklich glycolsaurer Kalk war, ergiebt sich aus folgender Analyse desselben.

0,3800 Grm. desselben verloren bei 110° C. 0,1064 Wasser und hinterliefsen geglüht 0,0814 Kalk. Diefs entspricht 28,00 pC. Wasser und 21,13 pC. Kalk. Die Formel $\text{G}^4\text{H}^6\text{CaO}^6 + 4\,\text{H}^2\text{O}$ verlangt 27,48 pC. Wasser und 21,37 pC. Kalk.

Wenn Dioxymethylen und Glycolsäure die einzigen festen und flüssigen Producte der Zersetzung des glycolsauren Kupfers durch Hitze sind, so müssen noch nebenbei gasförmige Producte entstehen. Die Zersetzung kann etwa durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2\,\mathrm{C^4H^6CuO^6} = \mathrm{C^2H^4O^2},\ 2\,\mathrm{C^2H^4O^3},\ 2\,\mathrm{CO},\ 2\,\mathrm{CuO}.$$

Allein da das Kupferoxyd, welches entstehen sollte, zumeist in Kupferoxydul verwandelt wird, wie diefs aus der rothbraunen Färbung der schmelzenden Masse und der braunen Farbe des Rückstandes der Destillation hervorgeht, so mufs neben Kohlenoxyd auch Kohlensäure auftreten.

Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Das bei der trockenen Destillation des glycolsauren Kupferoxyds sich anfangs entwickelnde Gas ist nicht entzündbar, trübt Kalkwasser, brennt aber mit blauer Flamme, wie Kohlenoxydgas, wenn man es durch Schütteln mit Kalilauge gereinigt hat. Bei fortschreitender Destillation mehrt sich aber der Kohlenoxydgasgehalt des Gases so, dafs das sich entwickelnde Gas ohne vorherige Reinigung brennbar ist. Hieraus ergiebt sich, wefshalb die Menge des entstehenden Dioxymethylens so gering ist. Offenbar bewirkt auch dieses anfänglich die Reduction eines Theils des Kupferoxyds, wobei eine entsprechende Menge desselben natürlich zersetzt wird. Sobald die Reduction des Kupferoxyds vollendet ist, kann sich natürlich bei weiterem Erhitzen nur oder fast allein noch Kohlenoxydgas entwickeln.

Diese Versuche ergeben, dafs die Gleichung

$$2\,\mathrm{C^4H^6CuO^6} = \mathrm{C^2H^4O^2},\ 2\,\mathrm{C^2H^4O^3},\ \mathrm{CO},\ \mathrm{CO^2},\ \mathrm{Cu^2O}$$

wenigstens annähernd die bei der trockenen Destillation des glycolsauren Kupferoxyds eintretende Zersetzung ausdrückt. War demnach die oxydirende Einwirkung des Kupferoxyds Ursache der geringen Ausbeute an Dioxymethylen, so liefs sich hoffen, dafs glycolsaure Salze solcher Basen, welche

nicht oxydirend wirken, bei der trockenen Destillation mehr dieses Körpers bilden würden.

Zuerst untersuchte ich das Verhalten des glycolsauren Kalks, von dem ich mir freilich nicht verhehlte, dafs er wegen der Verwandtschaft der Kalkerde zur Kohlensäure eher zur Bildung eines Ketons der Glycolsäure, als des Dioxymethylens Anlafs geben würde. Der Versuch hat aber gelehrt, dafs weder das eine noch das andere eintritt.

Der glycolsaure Kalk kann nicht für sich der Destillation unterworfen werden, weil er nicht eigentlich schmilzt, sich aber ganz aufserordentlich stark aufbläht. Ich habe ihn defshalb im entwässerten Zustande (etwa bei 180° C. getrocknet) mit einem Ueberschusse von Kalk gemischt dieser Operation unterworfen. Hierbei geht eine wässerige und eine ölige Flüssigkeit über. Der Geruch nach Dioxymethylen ist nicht zu bemerken. Die wässerige Flüssigkeit war sehr gering und habe ich sie defshalb nicht weiter untersucht.

Die ölige Flüssigkeit wird mit Aether aufgenommen, die Aethermischung durch Chlorcalcium entwässert, filtrirt und der Aether abdestillirt. Nach vollständiger Entfernung des Aethers durch einen trockenen Luftstrom ward destillirt.

Der Kochpunkt der Flüssigkeit stieg schnell auf 180 bis 200° C. Eine dickflüssige, theerartige, braune Masse blieb in der Retorte zurück. Bei nochmaliger Destillation blieb eine ähnliche Masse in kleinerer Menge zurück, während ein grünlich-gelbes, nicht ganz dünnflüssiges Oel überging. Das unter 200° C. aufgefangene Oel habe ich analysirt, obgleich ich keinerlei Sicherheit habe, dafs dasselbe eine chemisch-reine Substanz sei. Zwar hatte ich eine bedeutende Menge glycolsaurer Kalkerde dem Versuche geopfert; dennoch war das Product an Menge so gering, dafs weitere Reinigungsversuche unmöglich waren. Die Analyse aber

beweist zur Genüge, dafs ein Keton der Glycolsäure bei der trockenen Destillation des Kalksalzes derselben mit Kalk in merklicher Menge nicht entsteht.

I. 0,2283 Grm. lieferten 0,6668 Kohlensäure und 0,1935 Wasser.

II. 0,2102 Grm. gaben 0,6130 Kohlensäure und 0,1765 Wasser.

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	79,65	79,53	80,00	10 Є
Wasserstoff	9,42	9,33	9,33	14 H
Sauerstoff	10,93	11,14	10,67	1 Θ
	100,00	100,00	100,00.	

Dafs die Zusammensetzung des analysirten Oels einer verhältnifsmäfsig einfachen Formel sehr genau entspricht, ist natürlich nur Zufall. Die Formel $Є^{10}H^{14}Θ$ ist aber so abweichend von der eines Ketons der Glycolsäure ($Є^{3}H^{6}Θ^{3}$), dafs man nicht einmal annehmen kann, dafs es wesentliche Mengen davon enthielte. Die Zersetzung des glycolsauren Kalks durch Destillation mit Kalk verläuft also ganz anders als die gleiche Zersetzung des essigsauren Kalks.

Vorstehende Versuche erklären den dabei stattfindenden Vorgang in keiner Weise. Da aber die Ausbeute an Destillationsproduct im Verhältnifs zu dem angewendeten glycolsauren Kalk so aufserordentlich gering war und mir durch einen in gröfserem Mafsstabe ausgeführten ähnlichen Versuch kein dem erforderlichen Opfer an Material und Zeit entsprechendes wissenschaftliches Resultat in Aussicht schien, so habe ich die nähere Erforschung desselben fallen lassen.

Dagegen habe ich noch einen Versuch gemacht, die trockene Destillation eines glycolsauren Salzes, und zwar eines solchen, dessen Basis obgleich nur schwach doch nicht reducirbar ist, zur Darstellung des Dioxymethylens zu verwerthen. Ich wählte dazu glycolsaure Thonerde, welche leicht durch Vermischen der kochenden Lösungen äquivalenter Mengen von glycolsaurem Baryt und reiner schwefel-

saurer Thonerde dargestellt werden kann. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet. Sie wird zuerst syrupartig und trocknet zu einer festen zerreiblichen Masse ein. Sie in Krystallgestalt überzuführen, gelang nicht. Durch *Alkohol* aus der wässerigen Lösung gefällt stellt sie einen amorphen weifsen Niederschlag dar, der sich noch vermehrt, wenn man die Flüssigkeit kocht.

Die durch Eintrocknen im Wasserbade von der Feuchtigkeit befreite gepulverte Masse habe ich bei 150° C. längere Zeit getrocknet und dann der trockenen Destillation aus einer mit zwei weiten Vorlagen verbundenen Retorte unterworfen. Hierbei bildete sich reichlich Gas, welches durch einen darin aufgeschlämmten Stoff undurchsichtig, nebelähnlich erschien. Das Gas bestand zumeist aus Kohlenoxydgas, dem aber eine kleine Menge Kohlensäure beigemischt war. Die Nebel verdichteten sich nicht zu einer festen Substanz, sondern zu einer Flüssigkeit, welche während der Destillation übrigens auch vom Retortenhalse in die erste Vorlage herabtröpfelte. Diese Flüssigkeit war aber viel dünnflüssiger, als die bei der trockenen Destillation des glycolsauren Kupfers entstehende. Der etwas trübe Inhalt der Vorlage mischte sich mit Wasser, trübte sich aber dabei stärker. Er reagirte stark sauer, enthielt also ohne Zweifel Glycolsäure. Die Flüssigkeit ward destillirt und das trübe, brenzlich und nach Dioxymethylen riechende Destillat mit Kalkmilch gekocht. Die Mischung färbte sich intensiv gelb und roch melassenähnlich, welcher Geruch jedoch durch den brenzlichen Geruch des Destillats etwas verdeckt wurde. Der Rückstand in der Retorte ward ebenfalls mit Kalk gesättigt, heifs filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Es krystallisirte glycolsaure Kalkerde mit allen ihren bekannten Eigenschaften,

aber nur in geringer Menge heraus. Die Identität derselben ward durch die Analyse entschieden nachgewiesen.

0,1892 Grm. derselben verloren bei 180° C. 0,0552 Wasser und hinterliefsen geglüht 0,0410 Kalk.

Der glycolsaure Kalk enthält :

	gefunden	berechnet
Kalkerde	21,46	21,37
Wasser	28,65	27,48.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs zwar bei der trockenen Destillation des Kupfer- und Thonerdesalzes der Glycolsäure Dioxymethylen entsteht, aber in so geringer Menge, dafs diese Bildungsweise desselben nicht zu seiner Darstellung benutzt werden kann.

Bei Destillation des ersteren Salzes besteht das Destillat zumeist aus Glycolsäure, wogegen das letztere bei dieser Operation nur wenig Glycolsäure liefert, diese also eine vollständigere Zersetzung erleidet. In beiden Fällen entwickelt sich viel Gas, in welchem Kohlenoxydgas und Kohlensäure nachgewiesen werden kann.

Ganz verschieden hiervon sind die Producte der trockenen Destillation der glycolsauren Kalkerde mit Kalk. Es entsteht hierbei unter Bildung von kohlensaurem Kalk eine ölige, fast theerartige Flüssigkeit, woraus ein sehr kohlenstoffreiches dickflüssiges Oel durch nochmalige Destillation abgeschieden werden kann. Dioxymethylen ist in den Producten dieser Destillation nicht aufzufinden.

Halle, den 30. Juli 1866.

11) Ueber den Triglycolamidsäureäther, das Triglycolamidsäuretriamid (Trioxäthylenammonamin) und über die Constitution der Harnstoffe;

von *Demselben.*

Die merkwürdige Constitution der Triglycolamidsäure läfst es von Interesse erscheinen, das Verhalten derselben nach möglichst vielen Richtungen hin näher zu studiren. Namentlich schien mir der Versuch, das Amid derselben darzustellen und eventuell dessen Eigenschaften zu erforschen, ein weiteres Licht auf ihre Constitution werfen zu können. Um aber diesen Körper zu gewinnen, mufste zuvor der bis dahin noch nicht bekannte Aether derselben dargestellt werden.

Triglycolamidsäureäther.

Den Aether der Triglycolamidsäure erhält man sehr leicht, wenn man triglycolamidsaures Silber mit überflüssigem Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren 6 bis 8 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Zersetzung des Silbersalzes ist nach dieser Zeit schon im Wasserbade vollendet. Die Temperatur höher zu steigern ist gefährlich, weil das triglycolamidsaure Silber wenig über 100° C. explodirt. Defshalb darf man das dieses Salz enthaltende Rohr, welches mittelst Einsaugen durch die in ein Capillarrohr ausgezogene Spitze mit Jodäthyl gefüllt werden soll, auch nicht anders als im Wasserbade erhitzen. Eine Steigerung der Temperatur über 100° C. auch nur an einer kleinen Stelle des Rohrs, die innen von dem Silbersalze berührt wird, würde unfehlbar eine sehr heftige Explosion veranlassen. Den Inhalt der Röhren bringt man auf ein Filtrum und wascht mit Aether nach. Die sämmtlichen Filtrate werden mit Chlorcalcium entwässert und

die filtrirte Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Nach dem Abdestilliren des Aethers und des überschüssigen Jodäthyls geht endlich bei 280 bis 290° C. eine dickflüssige, gelblich gefärbte Flüssigkeit über, welche der nahezu reine Triglycolamidsäureäther ist, obgleich in der Retorte ein sich braun färbender Rückstand bleibt, der endlich fast ganz fest wird. Bei nochmaliger Destillation des Aethers schwärzt sich der Rückstand von Neuem und geht also daraus hervor, dafs derselbe nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig ist. Defsungeachtet haben die Analysen des Destillats Zahlen geliefert, welche für die Reinheit des erhaltenen Aethers sprechen. Sie sind die folgenden :

1) 0,3486 Grm. gaben 0,6658 Kohlensäure und 0,2420 Wasser.

2) 0,2526 Grm. lieferten 0,4840 Kohlensäure und 0,1773 Wasser.

3) 0,2525 Grm. gaben 0,0910 Platin.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	1)	2)	3)	Mittel	berechnet	
Kohlenstoff	52,09	52,26	—	52,18	52,36	12 Ɵ
Wasserstoff	7,71	7,80	—	7,75	7,64	21 H
Stickstoff	—	—	5,12	5,12	5,09	1 N
Sauerstoff	—	—	—	34,95	34,91	6 Ɵ
				100,00	100,00.	

Die Formel des Triglycolamidsäureäthers ist

$$Ɵ^{12}H^{21}NƟ^{6} \quad \text{oder} \quad N\left(\left.\begin{matrix}Ɵ^{2}H^{2}Ɵ\\ Ɵ^{2}H^{5}\end{matrix}\right\}Ɵ\right)^{3}.$$

Der Triglycolamidsäureäther ist eine dickflüssige, ölähnliche, im reinsten Zustande wahrscheinlich farblose, gewöhnlich aber blafsgelbe Flüssigkeit, welche bei 280 bis 290° C. nicht ganz ohne Zersetzung destillirbar ist, bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach fruchtartig riecht, im Löffelchen erhitzt Dämpfe entwickelt, deren Geruch nur wenig stärker ist, und die mit wenig leuchtender Flamme brennen. Es bleibt hierbei zunächst ein fester, wenig gefärbter Rückstand, der bei stärkerer Hitze verkohlt und den Geruch der Destil-

lationsproducte stickstoffhaltiger Körper verbreitet. Der Geschmack desselben ist eigenthümlich fruchtartig, aber nicht angenehm, obgleich weder sauer noch scharf.

Im Wasser sinkt der Aether unter und eine geringe Menge desselben löst sich darin auf. Erwärmt man die filtrirte Lösung, so trübt sie sich, klärt sich aber wieder beim Kochen, indem sich der Niederschlag zu deutlichen Oeltröpfchen sammelt. Stellt man die kochende Flüssigkeit in kaltes Wasser, so trübt sie sich sofort, wird aber beim weiteren Erkalten wieder klar, und endlich lösen sich auch die beim Kochen gebildeten Oeltröpfchen wieder auf.

Hieraus folgt, dafs der Triglycolamidsäureäther in kaltem Wasser am leichtesten löslich ist, am schwersten aber im Wasser, welches nicht ganz bis zur Kochhitze erhitzt ist. In Alkohol und Aether ist dieser Körper leicht löslich. Eine concentrirte alkoholische Lösung wird durch Wasser getrübt.

Durch Erhitzen mit Salzsäure wird der Aether zersetzt. Er löst sich darin auf, und nach dem Verdunsten der Lösung bleibt ein Rückstand, welcher in Wasser noch leicht löslich ist. Diese Lösung aber wird durch Alkohol- und Aetherzusatz getrübt und der sich allmälig bildende Bodensatz ist schwer löslich. Er verhält sich vollkommen wie Triglycolamidsäure. Namentlich ist die Form der sich aus der kochend heifsen erkaltenden Lösung abscheidenden mikroscopischen Kryställchen dieser Substanz durchaus dieselbe, wie die der genannten Säure. Dafs die gleiche Zersetzung unter dem Einflufs von Alkalien eintritt, ist selbstverständlich.

Leitet man in eine Lösung des beschriebenen Aethers in absolutem Alkohol Ammoniakgas bis zur Sättigung und überläfst man die Flüssigkeit sich selbst, so trübt sie sich nach einiger Zeit; es setzen sich kleine nadelförmige Krystalle an den Wänden des Gefäfses ab, welche sich nach und nach

immer mehr vermehren. Diese Krystalle sind das Triamid der Triglycolamidsäure.

Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit setzte bei meinem Versuche durch Kochen und Erkaltenlassen nicht ferner Krystalle dieser Substanz ab. Beim Verdunsten derselben blieb eine kleine Menge einer in Alkohol leicht löslichen krystallisirbaren Substanz zurück, die mit Salzsäure, Alkohol und Aether versetzt eine, wenn einmal abgeschieden auch in Wasser schwer lösliche Platinverbindung lieferte, die verschieden war von der, welche aus dem in ähnlicher Weise behandelten Triamid entsteht. Die mir bisher zu Gebote stehende geringe Menge dieser Substanz hat mir nicht gestattet, ihre Natur näher auszumitteln.

Triglycolamidsäuretriamid.

Diese Verbindung, welche als ein Ammoniak aufgefafst werden kann, dessen drei Wasserstoffatome durch äquivalente Mengen Oxäthylenammonium $N(\Theta^2H^2\Theta, H, H)$ ersetzt sind, welche man daher auch Trioxäthylenammonamin nennen kann, kann sehr leicht rein erhalten werden, wenn man die aus der mit Ammoniak gesättigten Lösung des Triglycolamidsäureäthers ausgeschiedenen Krystalle abprefst und aus heifser alkoholischer Lösung umkrystallisirt. Da sie aber in kochendem Alkohol auch nur schwer löslich ist, so bedarf man einer grofsen Menge Alkohols zu dieser Operation. Die nun abgeprefsten Kryställchen sind vollkommen rein.

So dargestellt bildet das Triglycolamidsäuretriamid sehr zarte, farblose, mikroscopische Blättchen. Es löst sich in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem sehr leicht auf und krystallisirt aus der Lösung bei freiwilliger Verdunstung oder beim Erkalten der heifsen Lösung in rechtwinkeligen Tafeln, deren Ecken häufig unter Winkeln von 146°30′ und 123°30′ abgestumpft sind. Das Amid ist ohne Wirkung auf Pflanzen-

farben, entwickelt aber auf Zusatz von verdünnter Natronlösung sofort Ammoniak. Mit trockenem Natronkalk kann es indessen gemischt werden, ohne durch Bildung dieses Gases eine Zersetzung anzudeuten. Indessen da der Natronkalk an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht, so entwickelt sich doch, wenn das Gemisch beider an der Luft steht, allmälig Ammoniak, und daher kommt es, dafs die Stickstoffbestimmung dieser Substanz bei Anwendung der Methode von Will und Varrentrapp leicht etwas zu gering ausfällt. Ich gebe weiter unten die Resultate nur einer der ausgeführten Analysen, welche immer noch zu wenig, aber doch beinahe die richtige Menge Stickstoff geliefert hat.

Erhitzt man die wässerige Lösung des Triamids, so entwickelt sich Ammoniak in reichlicher Menge. Es wird also auch schon durch Wasser, aber erst bei höherer Temperatur zersetzt.

Löst man das Amid in Säuren in der Kälte auf, so enthält die Lösung eine salzartige Verbindung desselben. Es ist also eine Basis. Läfst man aber die Lösung in überschüssiger Säure längere Zeit stehen, so enthält dieselbe auch Ammoniaksalz, dessen Gegenwart durch Zusatz eines Alkali's natürlich nicht entdeckt werden kann, vielmehr durch Platinchlorid nachgewiesen werden mufs. Da indessen das salzsaure Triglycolamidsäuretriamid-Platinchlorid, wie weiter unten erwähnt werden wird, ebenfalls in Wasser schwer, in Alkohol beinahe oder ganz unlöslich ist, so kann bei Anwendung dieses Reagens die Gegenwart des Ammoniaks nur mit Hülfe des Mikroscops entdeckt werden. Die Platinverbindung des Amides krystallisirt in sehr dünnen rechtwinkeligen Blättern, die sich sehr leicht von den octaëdrischen Krystallen des Ammoniumplatinchlorids unterscheiden lassen.

Durch Kochen der sauren Lösungen des Amids wird die Zersetzung derselben sehr beschleunigt.

Läfst man die Lösung des Amids in wenig Salzsäure freiwillig verdunsten, so bilden sich schöne grofse Krystalle des salzsauren Salzes.

Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung in möglichst wenig Salpetersäure bleibt ein syrupartiger Rückstand, welcher nach und nach krystallinisch erstarrt. Es bildet sich entweder eine concentrisch strahlige Masse, oder gröfsere prismatische Krystalle.

In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Amid ebenfalls leicht auf. Eine mit möglichst wenig Schwefelsäure bereitete Lösung hinterläfst bei freiwilliger Verdunstung lange prismatische Krystalle der schwefelsauren Verbindung.

Auch Oxalsäurelösung löst es leicht auf und beim Verdnnsten bleibt ebenfalls das gebildete Salz krystallinisch zurück.

Selbst Essigsäure löst das Amid leichter auf als Wasser, aber bei freiwilliger Verdunstung der Lösung scheint die reine Basis zurückzubleiben; denn auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu diesem Rückstand entwickelt sich kein saurer Geruch und bei Annäherung eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes entstehen keine Nebel.

Wird die salzsaure Verbindung der Basis in wenig Wasser gelöst und Platinchlorid, Goldchlorid oder Quecksilberchloridlösung hinzugefügt, so entstehen krystallinische Niederschläge, welche in den beiden ersten Fällen aus zarten Blättchen von gelber Farbe bestehen. Die Quecksilberchloridverbindung bildet lange nadelförmige oder prismatische farblose Krystalle.

Von den salzartigen Verbindungen des Triglycolamidsäuretriamids habe ich bis jetzt nur das chlorwasserstoffsaure Salz und die Verbindungen desselben mit Platin- und Goldchlorid etwas näher untersucht.

Bevor ich aber zur Beschreibung derselben übergehe, will ich hier die elementaranalytischen Resultate, welche bei

der Untersuchung der Basis selbst erhalten worden sind, folgen lassen.

I. 0,2787 Grm. der bei 110° C. fast ohne Gewichtsverlust getrockneten Substanz lieferten 0,3907 Kohlensäure und 0,1629 Wasser.

II. 0,2254 Grm. gaben 0,3150 Kohlensäure und 0,1300 Wasser.

III. 0,2266 Grm. lieferten 0,4691 Platin.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	Mittel	berechnet	
Kohlenstoff	38,23	38,12	—	38,18	38,30	6 Ɵ
Wasserstoff	6,49	6,41	—	6,45	6,38	12 H
Stickstoff	—	—	29,41	29,41	29,79	4 N
Sauerstoff	—	—	—	25,96	25,53	3 Θ
				100,00	100,00.	

Hieraus ergiebt sich die empirische Formel $\text{Ɵ}^6H^{12}N^4\Theta^3$ und folgende rationelle :

$$N\left\{\begin{matrix}\text{Ɵ}^2H^2\Theta \\ NH^2\end{matrix}\right\}^3 \quad \text{oder} \quad N[N(\text{Ɵ}^2H^2\Theta, HH)]^3.$$

Salzsaures Triglycolamidsäuretriamid (salzsaures Trioxäthylenammonamin). — Versuche, durch Verdunsten der salzsauren Lösung der Basis und Wägung des Rückstandes die Menge Säure zu bestimmen, welche dieselbe zu binden im Stande ist, scheiterten an der Zersetzbarkeit der Basis in saurer Lösung. Wird die Lösung des bei 100 bis 110° C. anhaltend getrockneten Rückstandes vorsichtig mit Salzsäure versetzt, so wird Triglycolamidsäure niedergeschlagen. Selbst der bei freiwilliger Verdunstung über Aetzkali bleibende Rückstand enthält Ammoniak.

Zur Reindarstellung dieser Verbindung löst man die Basis in kalter Salzsäure und versetzt die Lösung sofort mit Alkohol. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der sich auf Zusatz von Aether noch vermehrt. Man sammelt denselben, wascht ihn mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether aus und prefst ihn zwischen Fliefspapier. Um gröfsere Krystalle dieser schön krystallisirenden Substanz

zu erzielen, löst man die Verbindung in wenig Wasser und überläfst die Lösung über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung.

Die Krystalle des salzsauren Triglycolamidsäuretriamids sind rhombische Prismen mit Winkeln von (im Mittel mehrerer Messungen) nahezu 56° und 124°. Die Prismen sind durch gerade Endflächen begrenzt. Häufig findet sich aber auch ein Flächenpaar, welches auf die scharfe Prismenkante unter einem Winkel von nahezu 123° gerade aufgesetzt ist.

Das salzsaure Salz der neuen Basis reagirt sauer, ist in Wasser leicht, in Alkohol nur wenig, in Aether unlöslich. Es bindet kein Krystallwasser. In einem Löffelchen erhitzt schmilzt es unter Bräunung, Blasenwerfen und Entwickelung weifser Dämpfe. Endlich bleibt eine schwer verbrennliche Kohle zurück. Durch eine Chlorbestimmung habe ich die Zusammensetzung dieser Verbindung festgestellt.

0,2831 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,1483 Chlorsilber. Diefs entspricht 15,73 pC.

Die Formel $\Theta^6H^{12}N^4\Theta^3 + ClH$ verlangt 15,81 pC. Chlor.

Salzsaures Triglycolamidsäuretriamid-Platinchlorid. — Diese Verbindung kann leicht durch Vermischen einer frisch bereiteten Lösung der Basis in Salzsäure mit Platinchlorid und absolutem Alkohol und Auswaschen des entstandenen Niederschlags mit letzterer Flüssigkeit dargestellt werden. Löst man den geprefsten Niederschlag in warmem Wasser auf, so scheidet sich beim Erkalten die Platinverbindung in dunkelgoldgelben, sehr schön glänzenden, rectangulären Tafeln, oder vielmehr dünnen Blättern aus, welche auch in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol aber und in Aether unlöslich sind. In kochendem Wasser sind sie bedeutend leichter löslich als in kaltem. Erhitzt man die mit Platinchlorid versetzte Lösung der Basis in überschüssiger Salzsäure, so setzt sich beim Erkalten derselben Platinsalmiak

und eine andere Platinverbindung ab, welche schwerer löslich und dunkler gefärbt ist, als die ursprüngliche, und nicht in Blättchen von rectangulärer Form, sondern von der Form der Weberschiffchen krystallisirt. Diese Verbindung habe ich bis jetzt wegen Mangel an Material nicht näher untersuchen können.

Die ursprüngliche Verbindung des salzsauren Triglycolamidsäuretriamids mit Platinchlorid ist wasserfrei und besteht aus 2 ($C^6H^{12}N^4O^3$ + ClH) + $PtCl^4$, was sich aus folgender Platinbestimmung ergiebt.

0,2492 Grm. hinterließen geglüht 0,0619 Platin = 24,84 pC.
Obige Formel verlangt 25,04 pC.

Salzsaures Triglycolamidsäuretriamid-Goldchlorid. — Dieser Körper wird ähnlich dargestellt wie das entsprechende Platinsalz. Die Methode weicht nur defshalb ab, theils weil diese Verbindung in Alkohol und Aether-Alkohol nicht unlöslich, sondern sehr merklich löslich ist, theils weil sie dadurch mit der Zeit zersetzt wird. Eine mit Aether-Alkohol versetzte wässerige Lösung derselben scheidet nämlich kleine Krystalle des salzsauren Triglycolamidsäuretriamids aus, indem die Flüssigkeit heller, im Sonnenlicht sogar offenbar durch Reduction des Goldchlorids farblos wird. Man löst die Base in möglichst wenig etwas verdünnter Salzsäure auf und versetzt die Lösung mit concentrirter Goldchloridlösung. Den erhaltenen Niederschlag prefst man stark aus, löst ihn wieder in möglichst wenig heifsen Wassers und läfst durch Erkalten krystallisiren. Die von der Mutterlauge durch Auspressen befreiten Krystalle sind rein.

Die Goldchloridverbindung der salzsauren Basis ist sehr schön goldglänzend und bildet nadelförmige oder langgestreckte blätterige Krystalle, die unter dem Mikroscop als rhombische Tafeln mit einem Winkel von circa 80° (im Mittel mehrerer Messungen), oder als sechsseitige Tafeln mit zwei

Winkeln von 94° und vier von 133° erscheinen. Bei genauerer Untersuchung erkennt man die Krystalle als schiefe rhombische Prismen mit Winkeln von nicht voll 94°, deren scharfe Prismenkante stets sehr stark abgestumpft ist (diefs ist die Ursache der Tafelform der Krystalle) und auf deren stumpfer Prismenkante eine schiefe Endfläche, wie es scheint, gerade und zwar unter einem Winkel von 80° aufgesetzt ist. In Wasser ist dieser Körper schwer löslich, in heifsem merklich leichter. Alkohol, selbst heifser, löst ihn allerdings schwerer als Wasser; indessen wird doch eine concentrirte wässerige Lösung durch Alkohol nicht gefällt und Aether scheidet aus dieser Lösung ebenfalls das Salz nicht aus. Wie schon erwähnt, setzt dieses Gemisch nach längerer Zeit die salzsaure Verbindung der Basis ab. In reinem Aether ist die Verbindung unlöslich.

Die Zusammensetzung dieser Substanz, welche wasserfrei ist und im lufttrockenen Zustande bei 100° C. kaum an Gewicht verliert, habe ich durch eine Goldbestimmung festgestellt.

0,2516 Grm. derselben hinterliefsen geglüht 0,0941 Gold, entsprechend 37,40 pC.

Die Verbindung $\text{Ɵ}^{6}H^{12}N^{4}O^{3}, ClH + AuCl^{3}$ mufs enthalten 37,19 pC. Gold.

Das Triglycolamidsäuretriamid ist nach diesen Versuchen eine einsäurige Basis, obgleich es vier Atome Stickstoff enthält, welche alle vier nicht unmittelbar mit Sauerstoff, sondern unmittelbar nur mit Wasserstoff oder Radicalen verbunden sind. Man hätte vermuthen können, dafs es eine viersäurige Basis sei. Allein es sind Beispiele davon zur Genüge bekannt, dafs ammoniakartige Körper, in welchen der Wasserstoff des Ammoniaks durch sauerstoffhaltige Radicale ersetzt ist, nicht mehr basische Eigenschaften besitzen. Es sind namentlich Amide der Säuren, welche hier als Beispiele angeführt werden können. Indem die Triglycolamidsäure in

ein Amid verwandelt wird, wird also dem Product nicht die Fähigkeit gegeben, mehr Säure zu binden, als die Triglycolamidsäure selbst. Allerdings vereinigt sich diese Säure mit starken Säuren nur unvollkommen, so dafs eine feste Verbindung beider nicht dargestellt werden kann. Aber die basische Natur derselben erhöht sich dadurch, dafs drei Molecule Hydroxyl durch drei Molecule Amid ersetzt werden, in dem Grade, dafs das Product dieser Umsetzung gut krystallisirende Verbindungen mit Säuren eingeht.

Wir kennen eine ganze Gruppe von Körpern, deren Stickstoffanzahl gröfser ist als die Anzahl der Molecule einbasischer Säuren, welche das Molecul derselben binden kann. Es sind diefs die Harnstoffe, welche im Molecul zwei Atome Stickstoff enthalten, aber sich nur mit einem Molecul einbasischer Säuren zu vereinigen vermögen. Auch sie enthalten ein sauerstoffhaltiges Radical. Es liegt nahe, zu versuchen, die Constitution dieser Körper mit der des Triglycolamidsäuretriamids in Zusammenhang zu bringen, und in der That ist nichts leichter als diefs. Aus der anzustellenden Betrachtung ergiebt sich sogar die wahre Constitution der Harnstoffe mit Sicherheit.

In einer früheren Arbeit *) habe ich darauf aufmerksam gemacht, dafs dem Harnstoff, weil er eine einsäurige Basis ist, auch eine Formel ertheilt werden müsse, welche dieses Verhalten mit darstellt. Namentlich erschien mir die Formel $N\begin{cases}\text{ЄΘ}\\ NH^4\end{cases}$ damals ihrer Einfachheit willen empfehlenswerth. Ich war mir wohl bewufst, dafs alle die damals bekannten Verhältnisse der Harnstoffe ebensogut die Formel $N\begin{cases}N(\text{ЄΘ}, HH)\\ H\\ H\end{cases}$

*) Zeitschr. für die gesammten Naturw. von Giebel und Heintz Bd. X, S. 1 (1857).

zuliefsen. Wie gesagt, nur der gröfseren Einfachheit willen zog ich damals jene Formel vor, indem es mir aufserdem hauptsächlich darauf ankam, zu zeigen, dafs auch ammoniumartige Radicale an Stelle des Wasserstoffs des Ammoniaks treten können.

Die Constitution des Triglycolamidsäuretriamids scheint mir den Entscheid zu bieten, welche dieser beiden Formeln die richtige ist. Diefs zu beweisen, will ich in dem Folgenden versuchen.

Wir kennen Harnstoffe, welche aus dem gewöhnlichen Harnstoff so entstehen, wie das Aethylamin, Methylamin, Diäthylamin u. s. w. aus dem Ammoniak. Alle diese Körper bezeichnen wir mit dem Gattungsnamen Harnstoff. Characteristisch ist für dieselben, dafs sie, ungeachtet sie zwei Atome Stickstoff enthalten, nur ein Molecul einbasischer Säure binden. Sie enthalten alle das zweiwerthige Säureradical Carbonyl. Offenbar ist es ein beschränkter Standpunkt, wenn man nur die Körper als Harnstoffe betrachtet, welche gerade dieses zweiwerthige Säureradical enthalten. Rationeller ist es offenbar, alle diejenigen ammoniakartigen Verbindungen, in denen ein zweiwerthiges Säureradical vorhanden ist und welche, obgleich zwei Atome Stickstoff enthaltend, dennoch nur einsäurig auftreten, Harnstoffe zu nennen.

Eine Verbindung dieser Art, welche an Stelle des Carbonyls ein anderes zweiwerthiges Säureradical enthält, mufs zum Beispiel entstehen, wenn der Aether des Glycocolls, dessen jodwasserstoffsaure Verbindung G. v. Schilling schon dargestellt hat, der aber im reinen Zustande noch nicht bekannt ist, mit Ammoniak zersetzt wird. Zwar habe ich den so entstehenden Körper weder näher untersucht, noch auch überhaupt bis jetzt dargestellt. Es ist aber mit Sicherheit vorauszusehen, dafs er eben so gut, wie das Triglycolamidsäuretriamid, einsäurig ist. Dieser Körper mufs,

wenn dem Harnstoff die Formel $\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{ЄΘ}\\ \mathrm{NH^4}\end{matrix}\right.$ angehört, der Formel $\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Є^2H^2Θ}\\ \mathrm{NH^4}\end{matrix}\right.$ gemäfs zusammengesetzt sein. Allein andererseits mufs er zu dem Triglycolamidsäuretriamid nothwendigerweise in dem Verhältnifs stehen, wie das Glycocoll zur Triglycolamidsäure. In dem genannten Triamid mufs aber nothwendigerweise das Radical $\mathrm{Є^2H^2Θ}$ innerhalb des Ammoniums enthalten sein; es ist daher der Schlufs gerechtfertigt, dafs diefs bei dem Glycocollamid ebenfalls der Fall sein mufs. Diesem gehört daher nicht die Formel $\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Є^2H^2Θ}\\ \mathrm{NH^4}\end{matrix}\right.$, sondern $\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{N(Є^2H^2Θ, HH)}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.$ an, während dem Triglycolamidsäuretriamid die Formel $\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{N(Є^2H^2Θ, HH)}\\ \mathrm{N(Є^2H^2Θ, HH)}\\ \mathrm{N(Є^2H^2Θ, HH)}\end{matrix}\right.$ zukommt. Jenes ist das Oxäthylenammonamin, dieses das Trioxäthylenammonamin. Da nun aber der Harnstoff dem Oxäthylenammonamin ganz analog zusammengesetzt ist, ja sogar diesem ganz analog, nämlich durch Einwirkung des Ammoniaks auf die Urethane (Carbaminsäureäther) gebildet wird, so folgt daraus, dafs die für den Harnstoff einzig anwendbare Formel ist: $\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{N(ЄΘ, HH)}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.$. Der Harnstoff ist das Carbammonamin, das Amid der Carbaminsäure, wie das Oxäthylenammonamin das Amid des Glycocolls, der Oxäthylenaminsäure.

Um dieser Deduction die volle Beweiskraft zu geben, ist noch der Nachweis erforderlich, dafs der Aether des Glycocolls unter dem Einflufs des Ammoniaks wirklich das einsäurige Oxäthylenammonamin liefert. Die Vorbereitungen zu den Versuchen, mit Hülfe welcher dieser experimentelle Beweis geliefert werden kann, habe ich bereits getroffen und hoffe ich bald Mittheilung über die Resultate derselben machen zu können.

Wenn man den Begriff der Harnstoffgruppe in der Weise erweitert, wie ich so eben angedeutet, so ist voraussichtlich eine sehr grofse Zahl neuer Harnstoffe darstellbar. Die Aether derjenigen Amidsäuren, welche einbasische Säuren sind, oder wenigstens weniger leicht zweibasische Verbindungen bilden können, werden bei der Einwirkung von Ammoniak in alkoholischer Lösung in Harnstoffe übergehen. Wenn an Stelle des Ammoniaks ein oder ein anderes Glied der grofsen Reihe der Ammoniakbasen bei dieser Zersetzung angewendet wird, so werden aufser dem Säureradical auch Alkoholradical enthaltende neue Harnstoffe entstehen müssen.

Halle, den 6. August 1866.

---

12) Ueber einige Wismuthverbindungen;

von *Wilh. Lüddecke*, stud. pharm.

Von Heintz *) war behauptet worden, dafs die Bestimmung der Salpetersäure in den Wismuthverbindungen derselben durch Kochen mit Aetzbaryt, Neutralisation mit Kohlensäure, Fällung des im Filtrate enthaltenen Baryts mit Schwefelsäure und Wägung des gefällten schwefelsauren Baryts keine genauen Resultate liefere. Gegen diese Behauptung sprechen Erfahrungen von Ruge **), der behauptet, dafs diese Methode sehr wohl brauchbar sei, und dafs sie dann scharfe Resultate liefere, wenn man nur die Mischung des salpetersauren Salzes mit Barythydrat so lange kocht,

---

) Poggend. Ann. LXIII, 84.

**) Journ. f. pract. Chemie XCVI, 115.*

bis das ausgeschiedene Wismuthoxyd vollkommen gelb erscheint.

Ich habe die Angabe von Ruge geprüft und sie vollkommen begründet gefunden.

Beispielsweise führe ich für die Brauchbarkeit jener Methode die Analyse des neutralen salpetersauren Wismuthoxyds an.

1) 1,3385 Grm. gaben 0,980 schwefelsauren Baryt.

2) 2,334 Grm. gaben 1,127 Wismuthoxyd.

	gefunden	berechnet	
Salpetersäure	33,93	33,4	3 N^2O^5
Wismuthoxyd	48,29	47,9	1 Bi^2O^3
Wasser (Verlust)	17,49	18,6	10 H^2O
	100,00.		

Von den salpetersauren Verbindungen, welche ich zur Prüfung dieser Methode der Bestimmung der Salpetersäure in den Verbindungen derselben mit dem Wismuthoxyde aufserdem noch benutzt habe, will ich noch des von Ruge zuerst dargestellten halb-salpetersauren Salzes Erwähnung thun. Es wurde durch fortgesetztes Kochen des neutralen salpetersauren Wismuthoxyds mit stets neuen Mengen Wasser, bis letzteres weder Wismuthoxyd noch Salpetersäure aufnahm, erhalten. Dieses Salz hat in der That eine constante Zusammensetzung, wie die folgende Vergleichung der Resultate meiner Analysen desselben mit den von Ruge erhaltenen, so wie mit den berechneten Zahlen zeigt.

1) 2,599 Grm. gaben 2,282 Wismuthoxyd.

2) 0,704 Grm. lieferten 0,156 schwefelsauren Baryt.

	Lüddecke	Ruge	berechnet	
Wismuthoxyd	87,80	87,96	88,04	2 Bi^2O^3
Salpetersäure	10,27	10,28	10,25	1 N^2O^5
Wasser (Verlust)	1,93	1,92	1,71	1 H^2O
	100,00	100,16	100,00.	

Im Anschlufs an die Untersuchungen einiger Wismuthverbindungen, besonders des schwefelsauren Wismuthoxyd-

Kali's von W. Heintz *), habe ich die Darstellung und Analyse des schwefelsauren Wismuthoxyd-Ammoniaks unternommen. Die Lösung von 109 Theilen Wismuth in 100 Theilen Salpetersäure wurde mit einer Lösung von saurem schwefelsaurem Ammoniak versetzt, und zwar auf ein Atom salpetersaures Wismuthoxyd drei Atome saures schwefelsaures Ammoniak. Das sofort entstandene krystallinische Salz wurde, da es durch Wasser zersetzt wird, nur durch Abpressen von der Mutterlauge möglichst befreit. Es enthielt Wismuthoxyd, Ammoniak, Schwefelsäure und Wasser, aber keine Salpetersäure. — Später stellte sich übrigens heraus, dafs man auch bei Anwendung eines stärkeren Ueberschusses des Ammoniaksalzes dieselbe Verbindung erhält.

Zur quantitativen Bestimmung wurde das Wismuthoxyd aus salpetersaurer Lösung mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt und dann geglüht.

Die Ammoniakbestimmung wurde durch Kochen mit Kalilauge und Ueberdestilliren des Ammoniaks in titrirte Oxalsäure ausgeführt.

Zur genauen Bestimmung der Schwefelsäure wurde zuerst das Wismuthoxyd aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff und darauf im Filtrate die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, nachdem das Filtrat auf ein kleines Volum verdampft war, um den grofsen Ueberschufs an Salzsäure zu entfernen.

Die Wasserbestimmung endlich geschah durch Trocknen bei 110° C.

Die Resultate der einzelnen Bestimmungen sind folgende :

1) 0,8775 Grm. Substanz ergaben 0,4135 Wismuthoxyd.

2) Das in 1,175 Grm. enthaltene Ammoniak wurde durch 8 CC. Oxalsäurelösung (1 CC. = 0,005117 NH^3) gesättigt.

) Poggend. Annal. LXIII, 55.

3) 6,301 Grm. verloren bei 110° C. 1,000 an Gewicht; zur Sättigung des daraus erhaltenen Ammoniaks wurden 40 CC. Oxalsäurelösung verbraucht.

4) 2,205 Grm. gaben 2,0895 schwefelsauren Baryt.

5) 1,3065 Grm. gaben 1,198 schwefelsauren Baryt.

Hiernach ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	1)	2)	3)	4)	5)	Mittel	berechnet	
Wismuthoxyd	47,12	—	—	—	—	47,12	47,3	1 $Bi^2\Theta^3$
Ammoniumoxyd	—	5,32	4,97	—	—	5,15	5,3	1 $(NH^4)^2\Theta$
Schwefelsäure	—	—	—	32,56	31,50	32,03	32,7	4 $S\Theta^3$
Wasser	—	—	15,87	—	—	15,87	14,7	8 $H^2\Theta$
						100,17	100,0.	

Die Formel des Salzes ist also :

$$\left.\begin{matrix}2\,S\Theta^2\\ Bi,\,NH^4\end{matrix}\right\}\Theta^4 + 4\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta,$$

und hat diese Verbindung, unähnlich dem entsprechenden Kalisalze, nur ein Atom schwefelsaures Alkali.

Der etwas zu hohe Wassergehalt erklärt sich leicht dadurch, dafs das Salz, da es nur abgeprefst werden konnte, nothwendiger Weise etwas saures schwefelsaures Ammoniumoxyd enthalten mufste, welches an der Luft Feuchtigkeit anzieht. Das Salz krystallisirt in regelmäfsigen sechsseitigen Tafeln; es ist leicht löslich in Chlorwasserstoff- und Salpetersäure, dagegen schwerer löslich in concentrirter Schwefelsäure und heifsen verdünnten Säuren. Mit kalter Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure längere Zeit in Berührung gelassen, löst sich ein Theil der Verbindung. Erhitzt man diese Lösung, so scheidet sich ein Salz ab, welches eine von dem eben beschriebenen verschiedene Krystallform hat. Während jenes sechsseitige Tafeln bildet, krystallisirt dieses in mikroscopischen, aber schön ausgebildeten nadelförmigen Krystallen.

Zur quantitativen Bestimmung dieser aus der essigsauren Lösung erhaltenen Verbindung wurde dieselbe zwischen Fliefspapier geprefst.

Das Wismuthoxyd wurde aus salzsaurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff als Bi^2S^3 ausgefällt und als solches gewogen, und die Schwefelsäure im Filtrate bestimmt. Das qualitativ nachgewiesene Wasser wurde durch den Verlust bestimmt.

1) 0,275 Grm. ergaben 0,211 Schwefelwismuth und 0,188 schwefelsauren Baryt *).

2) 0,290 Grm. gaben 0,203 schwefelsauren Baryt.

Die Zusammensetzung ist daher folgende :

	1)	2)	berechnet	
Wismuthoxyd	69,53	—	68,44	1 $Bi^2\Theta^3$
Schwefelsäure	23,49	24,03	23,60	2 $S\Theta^3$
Wasser (Verlust)	6,98	—	7,96	3 $H^2\Theta$
	100,00		100,00.	

Die Verbindung ist das zweifach-schwefelsaure Wismuthoxyd mit der Formel $\left.\begin{matrix}S\Theta^2, H\\ Bi\end{matrix}\right\}\Theta^3 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$.

Der durch kalte Essigsäure nicht gelöste Rückstand zeigte unter dem Mikroscope ebenfalls die nadelförmigen Krystalle des zweifach-schwefelsauren Wismuthoxyds; die Analyse ergab dasselbe Resultat, nämlich :

1,1595 Grm. gaben 0,786 Wismuthoxyd und 0,840 schwefelsauren Baryt.

Es ergiebt sich daraus folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Wismuthoxyd	67,79	68,44	1 $Bi^2\Theta^3$
Schwefelsäure	24,89	23,60	2 $S\Theta^3$
Wasser (Verlust)	7,32	7,96	3 $H^2\Theta$
	100,00	100,00.	

*) Die Wismuthoxydmenge ist ohne Zweifel defshalb etwas zu hoch ausgefallen, weil versäumt worden war, vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs die Luft aus der salzsauren Lösung, sowie nach dem Einleiten den Schwefelwasserstoff durch einen Kohlensäurestrom zu entfernen.

Die Schlufsfolgerung aus diesen Resultaten ist also, dafs das schwefelsaure Wismuthoxyd-Ammoniak durch verdünnte Säuren in saures schwefelsaures Ammoniak und zweifach-schwefelsaures Wismuthoxyd zerlegt wird. Das letztgenannte Salz zersetzt sich langsam durch fortgesetztes Kochen mit immer neuen Mengen Wasser in einfach-schwefelsaures Wismuthoxyd. Dieselbe Zersetzung erleidet das Doppelsalz übrigens auch durch Kochen mit Wasser.

Ganz auf dieselbe Weise, wie das schwefelsaure Wismuthoxyd-Ammoniak, habe ich auch das *schwefelsaure Wismuthoxyd-Natron* dargestellt, nämlich durch Versetzen einer salpetersauren Lösung von Wismuth mit einer salpetersauren Lösung von saurem schwefelsaurem Natron, und zwar wurden auf 1 Atom des salpetersauren Wismuthoxyds 3 Atome saures schwefelsaures Natron angewendet. Heintz giebt in seiner oben citirten Abhandlung an, dafs das Natronsalz nicht auf diese Weise dargestellt werden könne. Bei Anwendung ziemlich concentrirter Lösungen bildet sich jedoch auch das Natron-Wismuthdoppelsalz der Schwefelsäure sofort. Es fällt in schön ausgebildeten prismatischen mikroscopischen Krystallgruppen zu Boden. Die von dem Salze abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur noch Spuren von Wismuthoxyd. Die quantitativen Bestimmungen von Wismuthoxyd, Wasser und Schwefelsäure wurden auf dieselbe Weise, wie beim Ammoniaksalze, ausgeführt; das Natron wurde als neutrales schwefelsaures Natron bestimmt.

1) 0,8735 Grm. Substanz gaben 0,408 Wismuthoxyd und 0,9805 schwefelsauren Baryt.

2) 1,536 Grm. verloren beim Trocknen bei 110° C. 0,061 und lieferten nach Abscheidung des Wismuths durch Schwefelwasserstoff 0,381 schwefelsaures Natron.

Eine andere Quantität des schwefelsauren Wismuthoxyd-Natrons hatte ich dargestellt durch Eingiefsen der salpetersauren Wismuthoxydlösung in sehr bedeutend überschüssiges

saures schwefelsaures Natron (in Salpetersäure gelöst). Die Resultate der Analyse dieses Salzes waren :

1) 1,273 Grm. gaben 0,6055 Wismuthoxyd.

2) 1,6065 Grm. gaben 1,830 schwefelsauren Baryt.

3) 2,5355 Grm. verloren durch Trocknen bei 110° C. 0,0295.

4) 1,248 Grm. gaben 0,5996 Schwefelwismuth und im Filtrate 0,326 schwefelsaures Natron.

Hieraus ergiebt sich Folgendes im Mittel :

	I.	II.
Wismuthoxyd	46,71	47,80
Schwefelsäure	38,54	39,11
Wasser	3,97	1,16
Natron	10,82	11,70
	100,04	99,47.

Läfst man bei der Beurtheilung der Resultate der Analysen dieser beiden Salze das Wasser aufser Betracht, dessen Quantität je nach der Menge des bei dem Abpressen rückständigen und dem Salze beigemengt bleibenden sauren schwefelsauren Natrons variiren kann, so erhält man folgende procentische Werthe :

	I.	II.	Mittel	berechnet	
Wismuthoxyd	48,62	48,62	48,62	50,60	$2\,Bi^2\Theta^3$
Schwefelsäure	40,12	39,78	39,95	39,26	$9\,S\Theta^3$
Natron	11,26	11,60	11,43	10,14	$3\,Na^2\Theta$
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Dafs die Zusammensetzung dieser Verbindung eine constante ist, ergiebt sich aus der nahen Uebereinstimmung der Analysen der beiden unter sehr verschiedenen Bedingungen entstandenen Salze. Allerdings ist, verglichen mit der Formel, die Wismuthmenge zu gering gefunden worden. Diefs ist aber auch nicht anders möglich, da die Salze in Gegenwart eines starken Ueberschusses einer concentrirten Lösung von saurem schwefelsaurem Natron entstanden sind, und die Mutterlauge allein durch Abpressen hat entfernt werden

können. Ich glaube daher mit Bestimmtheit behaupten zu können, dafs die Formel für dieses Salz ist : $\left.\begin{matrix}(S\Theta^2)^9\\ Bi^4, Na^6\end{matrix}\right\}\Theta^{18}$.

Es kann als eine Verbindung von zwei Moleculen des neutralen schwefelsauren Wismuthoxyds mit drei Moleculen schwefelsauren Natrons betrachtet werden.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Kali-, Natron- und Ammoniakdoppelsalzes, so ergiebt sich, dafs sie zwar alle das neutrale schwefelsaure Wismuthoxyd enthalten, dafs aber dennoch alle drei verschieden constituirt sind. Während das Kalisalz auf drei Molecule des schwefelsauren Kali's nur ein Molecul neutralen schwefelsauren Wismuthoxyds enthält, finden sich in dem Natronsalze auf drei Molecule schwefelsauren Natrons zwei Molecule und in dem Ammoniumsalze auf drei Molecule des schwefelsauren Ammoniumoxyds drei Molecule des Wismuthsalzes.

Halle, den 8. August 1866.

Ueber die Producte der trockenen Destillation der sulfobenzolsauren Salze;

von *J. Stenhouse**).

Erste Mittheilung.

Reinigung des Benzols. — Da die meisten als Benzol käuflichen Präparate, selbst wenn rectificirt, aufser dem Toluol und anderen Homologen des Benzols noch Verunreinigungen

*) Proceedings of the London Royal Society XIV, 351 (dieser Gesellschaft vorgelegt am 14. Juni 1865).

enthalten, so habe ich es im Allgemeinen als nöthig befunden, das Benzol vor der Verwendung zur Darstellung von Sulfobenzolsäure einer Reinigung zu unterwerfen. Das käufliche, zwischen 80 und 90^0 siedende Benzol wurde mit etwa $^1/_{20}$ seines Volums concentrirter Schwefelsäure gemischt und 8 bis 10 Stunden lang in einem Kolben mit aufgesetzter langer Kühlröhre digerirt. Auf diese Art wurde eine beträchtliche Menge von den in dem rohen Benzol enthaltenen Verunreinigungen in eine schwarze gallertige, im Aussehen der bei der Darstellung von ölbildendem Gas erhaltenen ähnliche Masse umgewandelt, während schweflige Säure sich entwickelte und das unreine Benzol eine röthlich-braune oder dunkel-purpurne Farbe annahm. Es wurde von der schwarzen Masse getrennt, mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen, und noch ein- oder zweimal, kürzere Zeit als das erste Mal, mit concentrirter Säure erhitzt, bis es nicht mehr durch frische Säure dunkel gefärbt wurde. Bei diesen Operationen verliert das Benzol 10 bis 20 pC. an Gewicht, je nach der Menge vorhandener Verunreinigungen, und kleine Mengen Sulfobenzolsäure bilden sich.

Umwandlung des Benzols zu Sulfobenzolsäure. — Diese Säure kann nach dem von Mitscherlich angegebenen Verfahren dargestellt werden, nämlich durch Zusatz von Benzol zu rauchender Schwefelsäure, die in einem Kolben enthalten ist, so lange es sich löst, unter Umschütteln und häufiges Abkühlen. Ungeachtet Mitscherlich angiebt *), dafs es ihm ebensowenig wie Faraday gelungen sei, das Benzol mit gewöhnlicher starker Schwefelsäure zu vereinigen, habe ich es doch rathsam gefunden, wenn es sich um die Darstellung grofser Mengen von Sulfobenzolsäure handelt, das

*) Pogg. Ann. XXXI, 284.

gereinigte Benzol mit gewöhnlicher käuflicher Säure zu behandeln.

Concentrirte Schwefelsäure und gereinigtes Benzol, im Verhältnisse von etwa 4 Vol. der ersteren auf 5 Vol. des letzteren, wurden zusammen in einem Kolben mit aufgesetzter langer Kühlröhre auf dem Sandbad 8 bis 10 Stunden lang erhitzt. Der Kolben, in welchem man diese Erhitzung vornimmt, mufs im Verhältnisse zu der Menge des angewendeten Benzols sehr grofs sein, so dafs die Einwirkung der Säure auf einer grofsen Oberfläche vor sich geht *).

Sulfobenzolsaure Salze. — Die nach einer der eben genannten Methoden erhaltene rohe Sulfobenzolsäure wurde von dem nicht in Verbindung getretenen Benzol getrennt, und Wasser, etwa das 20fache Volum von dem der ursprünglich angewendeten Schwefelsäure, zu ihr gesetzt. Diese Lösung, in welcher eine geringe Menge Sulfobenzid $C_{12}H_{10}SO_2$ suspendirt war, wurde bis zum Siedepunkt erhitzt, mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, mit weiteren 10 Theilen Wasser verdünnt, und nach, wenige Minuten lang andauerndem Sieden das schwefelsaure Calcium abfiltrirt. Das klare, nur schwach gefärbte Filtrat ist eine Lösung von *sulfobenzolsaurem Calcium* $CaC_6H_5SO_3$, aus welcher das Salz durch angemessene Concentration erhalten werden kann. In ähnlicher Weise wie das Calciumsalz, durch Anwendung von kohlensaurem Baryum an der Stelle des kohlensauren Calciums, kann auch das *sulfobenzolsaure Baryum* dargestellt werden. *Die sulfobenzolsauren Salze der Alkalimetalle* werden leicht erhalten durch Fällen der Lösung des Calciumsalzes durch das kohlensaure Salz des betreffenden Metalls und Eindampfen der

---

*) Ein ähnliches Verfahren haben Gerhardt und Chancel (Compt. rend. XXXV, 690) für die Darstellung des Sulfophenylchlorids angewendet.

Lösung. Nach diesem Verfahren wurde aus gereinigtem Benzol nahezu das Zweifache seines Gewichtes an sulfobenzolsaurem Natrium erhalten. *Die sulfobenzolsauren Salze von Kupfer, Zink* u. a. werden am Besten in der Art dargestellt, dafs man die Lösung des Baryumsalzes durch Lösungen der entsprechenden schwefelsauren Salze fällt. Das Kupfersalz wird in den Lehrbüchern*), auf Mitscherlich's Autorität hin, geewöhnlich als schöne grofse Krystalle bildend beschrieben; ich konnte es, aus wässeriger wie aus weingeistiger Lösung, nur in sehr kleinen, äufserst löslichen Salzen erhalten.

Zersetzung des sulfobenzolsauren Natriums. — Das Natriumsalz wurde gepulvert und vollständig getrocknet in eine kupferne Retorte gebracht und der trockenen Destillation unterworfen; in der Vorlage verdichtete sich eine ölige Substanz und eine darüber schwimmende Schichte Wasser, beträchtlich viel kohlensaures und etwas schwefligsaures Gas entwickelten sich, und eine kohlige Substanz und kohlensaures Natrium blieben als Rückstand in der Retorte. Damit die Operation rasch und in der vortheilhaftesten Weise verlaufe, darf die Menge der in die Retorte gebrachten Substanz 25 bis 30 Grm. bei jeder Destillation nicht übersteigen. — Florentiner Flaschen können angewendet werden, aber da sie die Wärme schlechter leiten und der Siedepunkt der ölartigen Substanz sehr hoch liegt, ist das Resultat nicht so günstig. Wenn die Destillation in einer kupfernen Retorte in geeigneter Weise geleitet wird, giebt das getrocknete Natriumsalz $^1/_4$ bis $^1/_5$ seines Gewichtes an rohem Oel.

Das rohe Oel wurde von der überstehenden Schichte Wasser getrennt und in einer mit einem Thermometer ver-

*) Gmelin's Handbuch V, 638; Gerhardt's Chimie organique III, 72.

sehenen Retorte destillirt. Es begann bei 80° zu sieden, und der Siedepunkt stieg dann langsam auf 110°; das zwischen diesen Temperaturen Uebergehende bestand aus einer kleinen Menge Wasser und Benzol. Als alles Wasser übergegangen war, stieg der Siedepunkt sehr rasch auf 290°, bei welcher Temperatur der gröfsere Theil der Flüssigkeit überdestillirte, unter Hinterlassung eines schwarzen theerigen Rückstandes in der Retorte. Dieser schwarze Rückstand gab bei stärkerem Erhitzen eine weitere Menge einer öligen Substanz, welche bei der Rectification zuerst Etwas von dem bei 290° siedenden Körper gab, und oberhalb 300° eine Flüssigkeit, aus welcher sich nach mehrwöchentlichem Stehen derselben eine kleine Menge von Krystallen ausschied. Die zwischen 290 und 300° siedende Flüssigkeit betrug etwa $^2/_3$ des Gewichtes des rohen Oels.

Die bei der Rectification zwischen 290 und 300° übergegangene ölige Substanz wurde noch einmal destillirt, wo fast Alles bei 292,5° überging und der Siedepunkt in bemerkenswerther Weise constant blieb. Nach einer nochmaligen Rectification in einem Strome von Wasserstoffgas wurde die Substanz der Analyse unterworfen; der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd und in einem Strome von Sauerstoffgas, der Schwefelgehalt durch Erhitzen mit kohlensaurem Natrium und Quecksilberoxyd bestimmt. Die gefundenen Resultate entsprechen der Formel $C_{12}H_{10}S$.

	berechnet		gefunden			
C_{12}	144	77,41	77,25	76,98	—	—
H_{10}	10	5,38	5,38	5,38	—	—
S	32	17,20	—	—	17,48	17,51
	186	99,99.				

Die aus diesen Analysen abzuleitende Formel $C_{12}H_{10}S$ ist die des Phenylsulfids oder eines mit demselben isomeren

Körpers. Wenn rein ist diese Verbindung fast farblos, nur eine sehr schwache gelbliche Färbung zeigend, und von aromatischem aber etwas lauchartigem Geruch. Sie besitzt starkes Lichtbrechungsvermögen, das specifische Gewicht 1,119 und den Siedepunkt 292,5°. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Weingeist, aus welcher Lösung sie sich bei dem Abkühlen derselben theilweise ausscheidet, und mischbar nach allen Verhältnissen mit Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid vermischt einen schwachen flockigen Niederschlag, welcher bei dem Stehen zu einem röthlich gefärbten Oele wird. Salpetersaures Silber und Quecksilberchlorid geben keinen Niederschlag.

Bei der Behandlung dieser Verbindung mit Schwefelsäure löste sie sich in kleiner Menge zu einer rothen Flüssigkeit, welche bei gelindem Erwärmen eine schöne Purpurfarbe annahm; bei stärkerem Erwärmen verschwand diese Färbung, die ganze Menge der öligen Verbindung löste sich und es wurde eine Flüssigkeit von schwacher grünlich-schwarzer Färbung erhalten. Bei dem Verdünnen dieser Lösung mit vielem Wasser wurde sie fast farblos, und bei der Neutralisation mit kohlensaurem Calcium gab sie aufser schwefelsaurem Calcium ein in Wasser sehr leicht lösliches Calciumsalz einer organischen Säure. Bei starkem Erhitzen schwärzte sich die Lösung der öligen Verbindung in Schwefelsäure, und entwickelte sie schwefligsaures Gas. Lösungen der Alkalien, wässerige sowohl als alkoholische, wirken auf die ölige Verbindung nicht ein; aber bei dem Erhitzen dieser Verbindung mit festem Aetzkali wurde sie zersetzt unter Bildung von Producten, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Einwirkung oxydirender Agentien auf Phenylsulfid; Sulfobenzolen. — Bei dem Zusammenbringen der öligen Ver-

bindung $C_{12}H_{10}S$ mit starker Salpetersäure erfolgte eine sehr heftige Einwirkung, unter reichlicher Entwickelung salpetriger Dämpfe. Das Gemische wurde dann 1 bis 2 Stunden unter zeitweiser Zufügung frischer Salpetersäure gekocht, und die so erhaltene Lösung in eine grofse Menge Wasser gegossen, wobei eine blafsgelbe krystallinische Masse ausgeschieden wurde. Diese wurde nach vollständigem Austrocknen gepulvert und zur Beseitigung einer kleinen Menge eines anhängenden Oeles mit Aether gewaschen, und das theilweise gereinigte Product wurde noch 1- bis 2mal aus Benzol und dann mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt, und die zuerst sich ausscheidenden Portionen wurden besonders gesammelt. Auf diese Weise wurde eine Substanz in schönen, dem monoklinometrischen System angehörigen Krystallen im Zustande vollkommener Reinheit erhalten, während in den Mutterlaugen eine grofse Menge derselben Substanz zusammen mit einem zweiten Körper blieb, welcher in langen Nadeln krystallisirt, übrigens nur einen unbeträchtlichen Theil des Ganzen ausmachte.

Ich habe nach diesem Verfahren die oben beschriebene, in monoklinometrischen Prismen krystallisirende Substanz zuerst dargestellt, aber später habe ich ein anderes Verfahren angewendet, nach welchem man sie leichter und viel reiner erhält. 10 Gewichtsth. Wasser, 5 concentrirte Schwefelsäure und 2 Phenylsulfid wurden in einem mit langer Kühlröhre versehenen Kolben erhitzt und dem Gemische während des Siedens 3 Gewichtsth. saures chromsaures Kalium in kleinen Portionen nach und nach zugesetzt. Dann wurde das Digeriren 20 bis 30 Minuten lang fortgesetzt und das Gemische erkalten gelassen. Die grüne Flüssigkeit wurde von der ausgeschiedenen Krystallmasse abgegossen und letztere, nachdem sie zur Entfernung von Schwefelsäure mit Wasser ausgekocht worden war, getrocknet. Die fast reine Substanz

wurde dann einmal aus Benzol und einmal aus Alkohol krystallisirt und so in glänzenden, vollkommen reinen Krystallen erhalten. Eine Spur von der oben erwähnten zweiten, in langen Nadeln krystallisirenden Substanz wurde in der Mutterlauge von der Krystallisation aus Benzol gefunden. — Nach diesem letzten Verfahren, welches dem auf Anwendung von Salpetersäure beruhenden weit vorzuziehen ist, gab die rectificirte ölige Verbindung ein dem ihrigen gleiches Gewicht an Krystallen.

Die Substanz wurde in derselben Weise wie das Phenylsulfid analysirt; die für die Analysen III, IV u. V verwendete Substanz war mittelst Salpetersäure, die für die Analysen I, II und VI verwendete mittelst chromsauren Kaliums und Schwefelsäure dargestellt. Die bei den Analysen erhaltenen Zahlen führen zu der Formel $C_{12}H_{10}SO_2$.

	berechnet		gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{12}	144	66,06	66,18	65,75	65,97	—	—	—
H_{10}	10	4,59	4,73	4,62	4,96	—	—	—
S	32	14,68	—	—	—	14,74	14,59	14,89
O_2	32	14,68	—	—	—	—	—	—
	218	100,01.						

Die Formel $C_{12}H_{10}SO_2$ ist dieselbe, wie die von Mitscherlich's Sulfobenzid oder des Sulfobenzens. Doch ist die eben besprochene Substanz von dem Sulfobenzid nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften ganz verschieden; ich will sie defshalb vorläufig als Sulfobenzolen bezeichnen.

Diese Substanz bildet schief-rhombische Prismen, welche namentlich bei der Krystallisation aus Benzol oft beträchtlich grofs erhalten werden. Die nach beiden oben besprochenen Verfahren erhaltenen Krystalle wurden durch meinen Freund Charles Brooke gemessen, welcher für beiderlei Krystalle

dieselbe Form und dieselben Winkel fand *). Sie ist ziemlich löslich in Benzol, sehr leicht löslich in heifsem Weingeist, und scheidet sich bei dem Erkalten der letzteren Lösung in einer Krystallisation ab., welche der von chlorsaurem Kalium sehr ähnlich ist. Sie ist auch löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, und etwas löslich in siedendem Wasser, aus welcher Lösung sie sich bei dem Erkalten derselben vollständig abscheidet. Sie schmilzt bei 126° und destillirt bei einer viel höheren Temperatur. — Das Sulfobenzolen löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure und wird selbst bei dem Erhitzen der Lösung bis zu dem Siedepunkte nicht zersetzt; Wasser scheidet es aus dieser Lösung unverändert wieder aus. Wässerige Lösungen der Alkalien wirken auf die Krystalle nicht ein; aber bei dem Erhitzen der letzteren mit festem Aetzkali findet eine sehr lebhafte Einwirkung statt unter Bildung neuer Verbindungen. Bei längerem Digeriren des Sulfobenzolens mit einer Mischung von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung rother Dämpfe; wird nun dem Gemische eine grofse Menge Wasser zugesetzt, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, welcher schwierig löslich in heifsem Alkohol ist und aus dieser Lösung in kleinen Nadeln krystallisirt.

Zersetzung des sulfobenzolsauren Calciums. — Bei der Destillation in der oben für das Natriumsalz beschriebenen Weise wird das Calciumsalz in ähnlicher Weise zersetzt, wobei sich Wasser und ölige Substanz in der Vorlage verdichten und Kohlensäure und schweflige Säure entwickelt werden. Doch

---

*) Nach Brooke sind die Krystalle monoklinometrische Prismen ∞P mit der basischen Endfläche 0P und einer die im klinodiagonalen Hauptschnitt liegenden Prismakante ersetzenden Fläche $\grave{-}$xP∞, mit den Winkeln ∞P : ∞P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 110°20′, 0P:∞P = 94°30′ u. 85°30′, 0P : —xP∞ = 108°20′. Die Messungen konnten nur annähernde sein. *D. R*

ist für die Zersetzung des Calciumsalzes eine sehr hohe Temperatur nothwendig und es wurde aus ihm eine viel kleinere (nur etwa $^1/_{16}$ von dem Gewichte des angewendeten trockenen sulfobenzolsauren Calciums betragende) Menge der öligen Substanz erhalten, als aus dem Natriumsalz. Das rohe Oel begann bei der Rectification bei 80° zu sieden, und zwischen dieser Temperatur und 110° gingen kleine Mengen Wasser und Benzol über. Der Siedepunkt stieg dann rasch auf 280°, und zwischen dieser Temperatur und 300° ging etwa $^1/_5$ der ursprünglichen Menge Oel über. Was oberhalb 300° überging, wurde bei dem Erkalten fast fest und bestand, wie es schien, aus demselben krystallinischen Körper, welcher bei der Rectification des rohen Oeles aus dem Natriumsalz in kleiner Menge erhalten worden war.

Die zwischen 280 und 300° übergegangene Portion gab bei der Behandlung mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kalium eine Krystall-Ausscheidung, welche nach dem Auswaschen in heifsem Benzol gelöst wurde; bei dem Abkühlen schieden sich einige Krystalle von Sulfobenzolen aus und eine grofse Menge der nadelförmigen Krystalle, welche letztere Substanz wahrscheinlich in dem Oel schon vor der Oxydation desselben gelöst gewesen war. Ich bin mit der Untersuchung derselben beschäftigt.

Zersetzung des sulfobenzolsauren Ammoniums. — Dieses Salz, welches bei etwa 200° schmilzt, wird mit grofser Leichtigkeit und bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur zersetzt; es treten dabei grofse Mengen zweifach-schwefligs. Ammonium und Benzol nebst etwas unzersetztem sulfobenzolsaurem Ammonium auf, und auch eine sehr kleine Menge einer krystallinischen Substanz, welche wenig löslich in kaltem Wasser ist; in der Retorte hinterbleibt nur ein wenig kohlige Substanz. Bei der Rectification des bei dieser Zersetzung erhaltenen Benzols wurde eine geringe Menge eines

schweren Oeles erhalten, welches erst bei hoher Temperatur siedete und das bei dem Erkalten Krystalle ausschied. Bei der Oxydation desselben scheint eine geringe Menge Sulfobenzolen gebildet zu werden.

Sulfobenzolamid. — Die krystallinische Substanz, welche in kleiner Menge (bis zu $1\frac{1}{2}$ pC. etwa betragend) unter den Producten der trockenen Destillation des sulfobenzolsauren Ammoniums auftritt, wird mit kaltem Wasser gewaschen, um die sie begleitenden Ammoniumsalze zu entfernen, dann in siedendem Wasser gelöst, und die Lösung zur Beseitigung beigemischter Spuren von Oel filtrirt. Bei dem Erkalten dieser Lösung scheidet sich das unreine Sulfobenzolamid in grofsen glimmerartigen Blättern aus. Durch ein- oder zweimaliges Krystallisiren aus Weingeist und einmaliges aus siedendem Wasser wird es vollkommen rein und weifs erhalten. Die Analysen dieser Verbindung ergaben der Formel $C_6H_7NSO_2$ entsprechende Zahlen.

	berechnet		gefunden						
			I.	II.	III.	IV.	V.	IV.	VII.
C_6	72	45,85	45,98	45,66	—	—	—	—	—
H_7	7	4,46	4,57	4,57	—	—	—	—	—
N	14	8,92	—	—	9,03	8,84	—	—	—
S	32	20,38	—	—	—	—	20,46	20,48	20,58
O_2	32	20,38	—	—	—	—	—	—	—
	157	99,99							

Die Formel $C_6H_7NSO_2$ ist die des Sulfobenzolamids, nämlich die des sulfobenzolsauren Ammoniums *minus* 1 Atom Wasser :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_4\end{matrix}\right\}SO_3 - H_2O = C_6H_7NSO_2.$$

Das Sulfobenzolamid krystallisirt in grofsen, stark glänzenden glimmerartigen Schuppen, dem Naphtalin sehr ähnlich aussehend. Es schmilzt bei 153⁰ und krystallisirt wieder bei dem Erkalten; stärker erhitzt verflüchtigt es sich. Es ist

wegen der Zähigkeit der trockenen Krystalle äufserst schwierig, sie zu pulvern. — Wird diese Verbindung mit starker Kalilösung gekocht, so entwickelt sich Ammoniak und zugleich scheint sulfobenzolsaures Kalium gebildet zu werden. Schwache Säuren wirken wenig oder gar nicht auf sie ein.

Die in dieser Abhandlung mitgetheilten Analysen wurden durch meinen Assistenten, Herrn C. E. Groves, ausgeführt.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium der Gewerbe-Academie in Berlin.

I. Ueber die Reduction aromatischer Verbindungen mittelst Zinkstaub;

von *Adolf Baeyer.*

(Mitgetheilt aus den Monatsberichten der Berliner Academie.)

Der Sauerstoff ist den aromatischen Verbindungen in der Regel schwieriger zu entziehen, wie den fetten, weil er in jenen oft mit viel gröfserer Hartnäckigkeit festgehalten wird. So wirken z. B. die bekannten Reductionsmittel nicht auf die Phenylsäure, und es bedarf des Umweges durch das Brombenzol, um Benzol daraus darzustellen. Die Substanz wird indessen direct und mit Leichtigkeit reducirt, wenn man die Dämpfe derselben über erhitzten Zinkstaub leitet.

Man erhält eine reichliche Ausbeute an Benzol, welches von einem Nebenproducte, vielleicht dem Phenyläther Limpricht's, einen angenehmen Geruch nach Geranium besitzt. Zu gleicher Zeit bilden sich noch andere flüssige und feste

Nebenproducte von höherem Siedepunkte, aber nur in geringer Menge. Das HO der Säuregruppe wird ebenfalls durch Zinkstaub reducirt. Benzoësäure und Phtalsäure liefern auf die beschriebene Weise behandelt Bittermandelöl.

Bei einer Untersuchung über den Indigo, welche der Verfasser in Gemeinschaft mit Herrn Knop unternommen hat, war die Reduction des Isatins bis zum Oxindol geführt worden*), konnte aber auf den bekannten Wegen nicht weiter fortgesetzt werden. Durch Erhitzen mit Zinkstaub gelang es nun leicht, diesem Körper, der der Phenylsäure entspricht, auch den letzten Sauerstoff zu entziehen und so das *Indol* C_8H_7N darzustellen, welches die Muttersubstanz der Indigogruppe ist. Wie nämlich die Kohlenwasserstoffe den Ausgangspunkt bilden für die entsprechenden Alkohole, Aldehyde und Säuren, so ist das Indol der Ausgangspunkt für die ganze Indigogruppe, wie man aus folgender Tabelle sieht :

NC_8H_7	Indol
$NC_8H_6(HO)$	Oxindol
$NC_8H_5(HO)_2$	Dioxindol (Hydrindinsäure)
$NC_8H_4(HO)_3$	Trioxindol (Isatinsäure)
$NC_8H_4.\overset{''}{O}.(HO)$	Isatin
$NC_8H_5.\overset{''}{O}$	Indigblau.

In seinen Eigenschaften steht das Indol dem Naphtylamin nahe; es riecht genau eben so, destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt und verdichtet sich zu einem krystallinisch erstarrenden Oele. Sehr characteristisch ist die kirschrothe Färbung, welche es einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahne ertheilt.

*) Vgl. diese Annalen CXL, 1. *D. R.*

II. Ueber die Condensationsproducte des Acetons;

von *Demselben.*

Die beiden einfachsten Condensationsproducte des Acetons, das Mesityloxyd und das Phoron, lassen sich leicht und in jeder Menge darstellen, indem man Aceton mit Salzsäuregas sättigt und 8 bis 14 Tage sich selbst überläfst. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann ein schweres bräunliches Oel ab, welches zum gröfsten Theil aus Salzsäureverbindungen des Mesityloxyds und des Phorons besteht. Diese zersetzt man mit alkoholischer Kalilauge und scheidet durch Wasserzusatz das entstandene leichte Oel von bräunlicher Farbe ab. Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge mufs man etwas vorsichtig verfahren, da ein Ueberschufs derselben bei längerem Stehen oder Erwärmen verändernd auf das Product einwirkt; man operirt daher am Besten so, dafs man die Kalilauge vorsichtig unter Umschütteln und Abkühlen zu dem Oele hinzusetzt, bis keine Erwärmung mehr stattfindet, dann mit Wasser fällt und das abgeschiedene Oel, wenn es chlorhaltig sein sollte, noch einmal auf dieselbe Weise behandelt. Die so erhaltene Flüssigkeit liefert bei der fractionirten Destillation reichliche Mengen von Mesityloxyd und von Phoron, die bei 130 und 196° übergehen, und aufserdem noch eine gewisse Menge höher siedender Condensationsproducte.

Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$.

Die Portion, welche bis 140° übergeht, wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Das Chlorcalcium darf nicht lange mit der Flüssigkeit in Berührung bleiben, da das Mesityloxyd sich damit verbindet. Man erhält so das Mesityloxyd als farblose, leicht bewegliche

Flüssigkeit, vom Siedepunkt 130° und von starkem Geruch nach Pfeffermünze. Chlor liefert damit ein gelbliches Oel, welches ungefähr die Zusammensetzung $C_6H_8Cl_4O$ zeigte, aber nicht näher untersucht wurde, Fünffach-Chlorphosphor die Verbindung $C_6H_{10}Cl_2$. Zur Darstellung der letzteren fügt man Mesityloxyd vorsichtig zu Fünffach-Chlorphosphor, bis derselbe aufgelöst ist, erwärmt dann ein wenig und giefst die erhaltene Flüssigkeit in viel Wasser. Das Chlorid ist ein schweres Oel, das nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann, stark nach Terpentinöl riecht und an der Luft verharzt.

0,2433 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,417 CO_2 und 0,1358 H_2O.

Die Formel $C_6H_{10}Cl_2$ verlangt :

	berechnet	gefunden
C	47,05	46,7
H	6,53	6,2.

Chlor und Brom wirken energisch auf das Chlorid ein und geben schwere Oele.

Von alkoholischer Kalilauge wird es leicht zersetzt unter Bildung verschiedenartiger Producte; über Kali, Baryt oder Kalk destillirt liefert es das Chlorür C_6H_9Cl. Diefs ist eine leichtflüssige, farblose Flüssigkeit, welche bei 130° siedet und einen terpentinartigen Geruch besitzt.

0,2158 Grm. gaben 0,4885 CO_2 und 0,1542 H_2O.

Die Formel C_6H_9Cl verlangt :

	berechnet	gefunden
C	61,8	61,74
H	7,73	7,94.

Die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors geht also bei dem Mesityloxyd eben so von statten, wie beim Aceton, nur mit dem Unterschiede, dafs die Verbindung $C_3H_6Cl_2$ leichter die eine Salzsäure verliert, wie diefs bei $C_6H_{10}Cl_2$ der Fall ist. Ich habe mich vergeblich bemüht, von C_6H_9Cl

auch die zweite Salzsäure abzuspalten, wie diefs bei C_3H_5Cl möglich ist. Es wurde zu diesem Zwecke C_6H_9Cl in Dampfform über erhitzten Kalk geleitet, da die Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge keine fafsbaren Resultate liefern wollte. Es verdichtete sich auch wirklich eine sehr bewegliche leichte Flüssigkeit, die nach Kohlenwasserstoffen roch, merkwürdiger Weise aber eben so viel Sauerstoff enthielt wie das Mesityloxyd. Eine bei 70° übergegangene Portion gab 73,77 pC. C und 11,68 pC. H, eine bei 82° aufgefangene 74,8 pC. C und 10,69 H, während Mesityloxyd 73,4 pC. C und 10,2 pC. H enthält. Aus diesen Zahlen kann man keinen Schlufs ziehen, weil die Substanz jedenfalls nicht rein war; aber es ist auffallend, dafs eine so sauerstoffreiche Verbindung einen so niedrigen Siedepunkt besitzt. Sollte es vielleicht der Aether des Acetonalkohols oder wenigstens eine ähnliche Verbindung sein?

Salpetersäure wirkt heftig auf Mesityloxyd und liefert ein gelbes Nitroharz, und ein Oel, welches nach Salpetrigsäureäther riecht.

Von Natriumamalgam wird das Mesityloxyd wie das Aceton reducirt. Trägt man festes Amalgam nach und nach in Mesityloxyd, welches mit dem mehrfachen Volum Alkohol verdünnt ist, so findet die Einwirkung unter bedeutender Erwärmung statt, die allmälig nachläfst und zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt werden mufs. Wenn die Reaction beendet ist, so ist der pfeffermünzartige Geruch ganz verschwunden und hat einem campherartigen Platz gemacht. Auf Wasserzusatz scheidet sich dann aus der Flüssigkeit ein farbloses dickes Oel ab, welches leichter als Wasser ist und stark nach Campher riecht. Ich habe keine Analyse von demselben im rohen Zustande. Beim Erhitzen fängt es etwa bei 150° an sich zu zersetzen, es entweicht Wasser und es destillirt eine vollständig klare Flüssigkeit über, während

das Thermometer fortwährend steigt. Bei 206° bleibt die Temperatur am Längsten constant, und es geht dabei eine vollständig farblose, nach Campher riechende Flüssigkeit über, deren Analyse folgende Zahlen ergeben hat :

I. 0,2637 Grm. gaben 0,7694 CO_2 und 0,2888 H_2O.
II. 0,2043 Grm. gaben 0,5931 CO_2 und 0,2215 H_2O.
III. 0,2053 Grm. gaben 0,5975 CO_2 und 0,2260 H_2O.

Die Formel $C_{12}H_{22}O$ verlangt :

	berechnet	I.	II.	III.
C	79,12	79,37	79,17	79,37
H	12,09	12,17	12,04	12,23.

Die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O$ entspricht dem *Aether des Mesitalkohols* :

$C_6H_{10}O$	$C_6H_{12}O$	$\left.\begin{matrix}C_6H_{11}\\C_6H_{11}\end{matrix}\right\}O$
Mesityloxyd	Mesitalkohol	Mesitäther,

dessen Entstehung aus dem Alkohol durch bloſses Erwärmen Nichts Auffallendes hat, da Linnemann*) beim Benzhydrol (dem Alkohol des Benzacetons) genau das Nämliche beobachtet hat. Ich halte daher die ursprüngliche Flüssigkeit für den Alkohol $C_6H_{12}O$, welcher dem Acetonalkohol entspricht, und beabsichtige diese Ansicht noch durch Einwirkung von Säuren darauf zu prüfen. Die Reaction zerfällt dann in zwei Perioden : bei der Einwirkung von Natriumamalgam :

$$C_6H_{10}O + H_2 = C_6H_{12}O$$

und beim Erhitzen :

$$2\,C_6H_{12}O = C_{12}H_{22}O + H_2O.$$

Der Aether des Mesitalkohols ist eine farblose, bei 206° siedende Flüssigkeit, von starkem Geruch nach Campher. Beim Destilliren für sich und noch mehr in Berührung mit Kalk wird immer ein Theil zersetzt, unter Bildung von höheren Condensationsproducten. Chlorzink wirkt energisch

*) Diese Annalen CXXXIII, 1.

darauf ein, zerstört diese Substanz aber nicht ganz wie das Mesityloxyd, sondern liefert Kohlenwasserstoffe. Eine bei 170 bis 180° aufgefangene Portion derselben gab folgende Zahlen :

I. 0,3091 Grm. gaben 0,9847 CO_2 und 0,3553 H_2O.
II. 0,2754 Grm. gaben 0,8758 CO_2 und 0,3170 H_2O.

	$C_{12}H_{20}$		$C_{12}H_{22}$	I.	II.
C	87,8	C	86,75	86,88	86,75
H	12,2	H	13,25	12,77	12,78.

Der Siedepunkt stimmt etwa mit dem Gehalt an Kohlenstoff, da die Kohlenwasserstoffe der Terpentinolgruppe auch ungefähr bei dieser Temperatur sieden, und es wird daher die Formel $C_{12}H_{20}$ die wahrscheinlichste, welche durch directen Wasserverlust sich vom Mesitäther ableitet :

$$C_{12}H_{22}O = C_{12}H_{20} + H_2O.$$

Es treten wie bei allen ähnlichen Zersetzungen neben diesem Kohlenwasserstoff auch noch andere auf, die aber nicht weiter verfolgt wurden.

Phoron, $C_9H_{14}O$.

Die Substanzen, welche man bisher als Phoron beschrieben hat, sind entweder unreine Producte oder ganz andere Körper gewesen. Zur Darstellung des Phorons dient diejenige Portion des nach Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhaltenen Oeles, welche zwischen 180 und 205° übergeht. Die zwischen 140 und 160° überdestillirende ziemlich beträchtliche Menge ist ein Gemisch von Mesityloxyd und Phoron, welches nur sehr schwer getrennt werden kann. Ueber 205° gehen höhere Condensationsproducte als dickflüssige Oele über, die man mit dem Namen Xylitöl bezeichnet hat, und die wegen der schwierigen Reinigung nicht weiter verfolgt wurden. Zuletzt bleibt eine braune pechartige Masse im Destillationsgefäfs zurück. Die zwischen

180 und 205° übergehende Portion erstarrt in einem Kältegemisch zu einem gelben Krystallbrei. Das flüssig Gebliebene wird abgegossen, die Krystalle noch einmal destillirt und das bei 196° etwa Uebergehende als reines Phoron aufgefangen. Das Phoron krystallisirt in sehr grofsen, oft mehrere Zoll langen dicken Prismen, die sich beim langsamem Auskrystallisiren zu grofsen unregelmäfsigen Massen vereinigen. Die Krystalle sind spröde, von gelblich-grüner Farbe und schmelzen bei 28° zu einer gelben Flüssigkeit. An der Luft ist es recht beständig und färbt sich auch nach längerer Aufbewahrung nicht braun. Der Geruch erinnert an Geranium, ist aber unangenehm und erzeugt bei manchen Personen mit der Zeit Kopfschmerz und Uebelkeit.

0,2212 Grm. gaben 0,6347 CO_2 und 0,209 H_2O.

Die Formel $C_9H_{14}O$ verlangt :

	berechnet	gefunden
C	78,26	78,25
H	10,15	10,49.

Gegen Reagentien verhält sich das Phoron ähnlich wie das Mesityloxyd. Chlor und Brom liefern Substitutionsproducte; Fünffach-Chlorphosphor giebt eine flüssige Masse, von der man mit Wasserdämpfen ein Oel abdestilliren kann, welches die Zusammensetzung des Chlorphoryls $C_9H_{13}Cl$ besitzt und auch mit den bekannten Eigenschaften desselben übereinstimmt. Es wurden 18,8 pC. Chlor gefunden, während 22,6 pC. verlangt werden, eine Abweichung, die wohl von noch unzersetztem Phoron herrührt. Das Chlorphoryl giebt mit alkoholischer Kalilauge wieder Phoron; es wurde übrigens nicht genauer untersucht. — Salpetersäure giebt mit dem Phoron ein gelbes Nitroharz, ähnlich dem, welches man mit diesem Reagens aus Aceton bekommt. Wahrscheinlich findet daher bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Aceton

zuerst eine Condensation und nachher die Nitrirung statt. — Natriumamalgam reducirt das Phoron leicht, das Product ist aber ein Harz, und ich habe es defshalb nicht weiter verfolgt. — Chlorzink und wasserfreie Phosphorsäure zerstören beim Erwärmen das Phoron beinahe vollständig; es destillirt nur eine geringe Menge einer leicht flüchtigen Substanz über, die von Natrium zerstört wird und daher wahrscheinlich noch Sauerstoff enthält. Cumol habe ich nicht daraus erhalten können. — Zinkäthyl wirkt auf Mesityloxyd und Phoron wie auf das Aceton ein; es bilden sich höhere Condensationsproducte unter Wasseraustritt, die mit dem Xylitöl übereinzustimmen scheinen.

Theoretisches.

Für die Constitution der Condensationsproducte des Acetons ist es bezeichnend, dafs sich dieselben gegen Reagentien gerade so verhalten, wie das Aceton selbst. Chlor wirkt substituirend auf sie ein, ohne sie zu verharzen oder zu condensiren, Alkalien bewirken dagegen leicht eine Condensation. Chlorphosphor ersetzt den Sauerstoff durch Chlor und giebt Bichloride, die Salzsäure abgeben können. Endlich wird das Mesityloxyd von Natriumamalgam in ähnlicher Weise wie das Aceton reducirt, und das Phoron scheint sich auch eben so zu verhalten. Hierdurch wird es wahrscheinlich, dafs das Mesityloxyd und das Phoron noch die Gruppe des Acetons enthalten, und unter dieser Annahme will ich versuchen, ein Bild von der Constitution dieser Körper zu entwerfen.

Im Aceton ist ein Kohlenstoffatom, welches ich das mittlere nennen will, einerseits mit einem Atom Sauerstoff, andererseits mit zwei Atomen Methyl verbunden :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O.$$

Tritt nun ein zweites Molecul unter Wasseraustritt hinzu, so können die zwei Methyl desselben je einen Wasserstoff verlieren und mit den so freigewordenen beiden Affinitäten an die Stelle des Sauerstoffs im ersten Molecul treten, welcher mit dem Wasserstoff als Wasser austritt.

$$2 \frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C{=}O = \frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C\!<\!\frac{CH_2}{CH_2}\!\!>\!C{=}O + H_2O.$$

Dieses wäre das Mesityloxyd, und man sieht, dafs rechts die Acetongruppe noch vollständig erhalten ist. Bei der Bildung des Phorons würde sich dasselbe wiederholen und man könnte diese Substanz folgendermafsen formuliren :

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C\!<\!\frac{CH_2}{CH_2}\!\!>\!C\!<\!\frac{CH_2}{CH_2}\!\!>\!C{=}O,$$

und dieses Bildungsgesetz gestattet offenbar alle möglichen höheren Condensationsproducte, welche wahrscheinlich im Xylitöl enthalten sind, darzustellen.

Denkt man sich, dafs die beiden Methylgruppen des Phorons auf der linken Seite der Formel unter Wasserstoffverlust an die Stelle des Sauerstoffs im eigenen Molecul treten, so bekommt man Mesitylen nach der Gleichung :

$$C_9H_{14}O = C_9H_{12} + H_2O,$$

welches man also durch folgende Formel darstellen könnte :

$$>\!\frac{CH_2}{CH_2}\!\!>\!C\!<\!\frac{CH_2}{CH_2}\!\!>\!C\!<\!\frac{CH_2}{CH_2}\!\!>\!C\!<$$

in welcher die punktirten Linien die neue Schliefsung andeuten sollen. Danach wäre also das Mesitylen eine in sich geschlossene Kette, welche wieder aus drei kleineren geschlossenen Ketten besteht.

Diese Ansicht erklärt vollständig den Umstand, dafs dieser Kohlenwasserstoff Substitutionsproducte erzeugt, wie eine aromatische Substanz, beim Behandeln mit Chromsäure dagegen nach Fittig's Beobachtung vollständig zu Essig-

säure gespalten wird, indem die drei Kreise gesprengt werden und jeder einzelne wie das Aceton bei der Oxydation Essigsäure liefert. Bei der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Phoron ist bis jetzt nicht die Bildung von Mesitylen beobachtet worden, während dieses doch leicht aus dem Aceton erhalten werden kann. Es mufs also unter diesen Umständen der Wasseraustritt in anderer Weise stattfinden. Wahrscheinlich wirken zwei Molecule Phoron auf einander ein und geben ein Condensationsproduct mit 18 Atomen Kohlenstoff, welches der Reihe des Phorons selber angehört. Bezeichnet man das Phoron durch die abgekürzte Formel :

$$C_8H_{14}{=}C{=}O,$$

so läfst sich die so entstehende Substanz folgendermafsen ausdrücken :

$$C_8H_{14}{=}C{=}C_8H_{12}{=}C{=}O.$$

In Bezug auf die Verbindung der Kohlenstoffatome untereinander sind diese Verbindungen merkwürdig, weil sie ein Atom Kohlenstoff mit vier anderen Atomen Kohlenstoff verbunden enthalten, und wenn man als Characteristik der fetten Gruppe festhält, dafs ein Atom immer nur mit einer Affinität mit einem anderen Atom Kohlenstoff verbunden sein darf, so erhält man vier Klassen von Verbindungsarten des Kohlenstoffs in derselben :

Primäre,	1 Atom Kohlenstoff mit	1	verbunden	Normale Fettkörper.
Secundäre,	„ „ „	2	„	
Tertiäre,	„ „ „	3	„	Isobuttersäure u. s. w.
Quaternäre,	„ „ „	4	„	Condensationsproducte des Acetons.

In Bezug auf das Auftreten von geschlossenen Ketten bei Abkömmlingen des Acetons ist endlich bemerkenswerth, dafs das Benzol und das Naphtalin, welche eine einfache und eine doppeltgeschlossene Kette enthalten, gerade wie das Aceton Producte der *trockenen Destillation* sind.

Nachschrift. Fittig's wichtige Entdeckung von der Bildung einer dreibasischen Säure bei Oxydation des Mesitylens *) macht es wahrscheinlich, dafs diesem Körper eine andere Constitution zukommt, als ich oben angenommen habe. Gestützt auf die frühere Angabe dieses Chemikers, dafs sich bei Oxydation desselben im Wesentlichen nur Essigsäure bildete, hatte ich geglaubt, dafs bei der Bildung des Mesitylens aus dem Aceton beide Methyle des letzteren je einen Wasserstoff verlören; so ist es aber wahrscheinlicher, dafs das eine Methyl zwei Wasserstoff verliert, während das andere unberührt bleibt. Denkt man sich in dieser Weise drei Acetone zu einer in sich geschlossenen Kette vereinigt, so bekommt man ein Benzol, in welches drei Methyle symmetrisch eingefügt sind, also eine Art von Cumol.

Wenn sich dieses bestätigt, so bleibt zu untersuchen, ob das Phoron und das Mesityloxyd ebenfalls diese Art von Condensation, oder die oben auseinandergesetzte, erleiden. Wenn das erstere der Fall ist, so stellt das Phoron eine aufgelöste methylhaltige Benzolkette dar, die auf der einen Seite in Kohlenoxyd, auf der anderen in Methyl endet.

Berlin, den 9. October 1866.

III. Synthese des Neurins;

von *Demselben.*

Herr Dr. Liebreich hat in seiner Arbeit über das Protagon, durch Kochen desselben mit Barytwasser, eine neue Basis erhalten und mit dem Namen Neurin belegt.

---

*) Zeitschrift von Beilstein und Fittig, Bd. II, Septemberheft, S. 518. (Die Untersuchung Fittig's erscheint ausführlich in einem der nächsten Hefte der Annalen. *D. R.*)

Derselbe hat mir die chemische Untersuchung dieses Körpers und zugleich auch die des Protagons überlassen.

Ich theile in Folgendem die ersten Resultate der Untersuchung über das Neurin mit.

Das Neurin wurde nach der Liebreich'schen Methode durch Kochen des alkoholischen Gehirnextractes mit Barytwasser dargestellt. Zur Reinigung wurde die Lösung des rohen salzsauren Neurins mit Phosphorwolframsäure gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Barytwasser zersetzt und die erhaltene Flüssigkeit nach Entfernung des Baryts und Zusatz von Salzsäure zum Syrup eingedampft. Das so erhaltene salzsaure Neurin ist noch gefärbt, auch wenn man durch fractionirte Fällung mit Phosphorwolframsäure den gröfsten Theil der Verunreinigungen, die zuerst niedergeschlagen werden, entfernt hat. Die beste Methode zur Reinigung ist die Verwandlung in den Platinsalmiak, die auch schon von Liebreich angewendet worden ist. Durch Fällen der mit Platinchlorid versetzten Lösung des salzsauren Neurins mit Alkohol, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen erhält man dieses Salz, wie Liebreich angegeben, als eine in Nadeln erstarrende Masse, die aufserordentlich hygroscopisch ist.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von salzsaurem Neurin mit Platinchlorid, so wird Nichts gefällt; beim Verdunsten im Vacuum krystallisirt dann der Platinsalmiak in grofsen prismatischen Krystallen von gelber Farbe. Setzt man zu der wässerigen Lösung des Platinsalmiaks Alkohol hinzu, so wird derselbe in gelben körnigen Krystallen gefällt, und aus der Mutterlauge scheiden sich bei längerem Stehen noch weitere Mengen des Platinsalmiaks ab.

Der nach diesen drei Methoden aus verschiedenen Proben Neurin gewonnene Platinsalmiak wurde der Analyse unter-

worfen und gab Zahlen, die nicht untereinander übereinstimmen, sondern in der Mitte liegen zwischen den Formeln :

1) $NC_5H_{14}OCl, PtCl_2$.
2) $NC_5H_{12}Cl, PtCl_2$.
3) $NC_5H_{14}Cl, PtCl_2$.

Liebreich hatte die letztere Formel aufgestellt, ohne dafs indessen seine Zahlen genau mit der Berechnung übereinstimmten.

Die speciellere Untersuchung des Neurins hat nun ergeben, dafs dasselbe wahrscheinlich ein Gemenge ist von zwei verschiedenen Basen, deren Platinsalmiake die unter 1) und 2) angeführte Zusammensetzung besitzen. Ob auch die dritte Basis im rohen Neurin vorkommt, mufs ich vorläufig dahingestellt sein lassen. Die Analyse einer Probe spricht dafür und eben so der stets zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt; indessen kann der letztere Umstand auch von der stark hygroscopischen Eigenschaft des Platinsalmiaks herrühren.

In Folgendem sind die verschiedenen Analysen mit Liebreich's Zahlen zusammengestellt.

1) 0,3342 Grm. gaben 0,2402 CO_2 und 0,1352 H_2O.
2) 0,3507 Grm. gaben 0,2562 CO_2 und 0,1524 H_2O.
0,2302 Grm. gaben 0,0750 Pt.
3) 0,2586 Grm. gaben 0,1844 CO_2 und 0,1107 H_2O.
0,2063 Grm. gaben 0,0658 Pt.
4) 0,2866 Grm. gaben 0,2091 CO_2 und 0,1250 H_2O.
0,2740 Grm. gaben 0,0892 Pt.
5) 0,2593 Grm. gaben 0,1944 CO_2 und 0,1170 H_2O.
0,1382 Grm. gaben 0,0444 Pt.
6) 0,3830 Grm. gaben 0,2844 CO_2 und 0,1654 H_2O.
7) 0,3056 Grm. gaben 0,2325 CO_2 und 0,1314 H_2O.
0,4101 Grm. gaben 0,1266 Pt.
8) 0,2530 Grm. gaben 0,1838 CO_2 und 0,1063 H_2O.
0,2816 Grm. gaben 0,0922 Pt.

Die angeführten Formeln verlangen :

	$NC_5H_{14}OCl, PtCl_2$	$NC_5H_{12}Cl, PtCl_2$	$NC_5H_{14}Cl, PtCl_2$ (Liebreich)
N	—	—	4,78
C	19,41	20,61	20,44
H	4,53	4,12	4,77
O	—	—	—
Cl	34,46	36,59	36,29
Pt	31,87	33,84	33,71

Gefunden

	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)	Liebreich
C	19,59	19,92	19,54	19,9	20,44	20,25	20,74	19,80	19,7
H	4,49	4,84	4,75	4,83	5,00	4,79	4,77	4,58	5,2
Pt	—	32,7	31,9	32,6	32,12	—	30,87	32,74	33,9.

Erhitzt man eine möglichst concentrirte Lösung von salzsaurem Neurin mit dem mehrfachen Volumen concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden auf 120 bis 150° C., so erhält man nach dem Erkalten eine beträchtliche Menge grofser, farbloser, prismatischer Krystalle. Aus heifsem Wasser umkrystallisirt ergaben die letzteren folgende Zahlen :

0,4926 Grm. Substanz gaben 0,3188 CO_2 und 0,1748 H_2O.

0,4810 Grm. Substanz gaben 0,3147 $NH_4Cl, PtCl_2$.

0,2266 Grm. Substanz gaben mit Kalk geglüht 0,0062 metallisches Silber und 0,2970 AgJ.

Die Formel $NC_5H_{13}J_2$ verlangt :

	berechnet		gefunden
N	14	4,10	4,10
5 C	60	17,59	17,65
13 H	13	3,81	3,94
2 J	254	74,48	74,26
	341.		

Die Verbindung $NC_5H_{13}J_2$ ist in kochendem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der heifsen Lösung in schweren, glänzenden, undeutlich ausgebildeten Krystallen, die eine gewisse Aehnlichkeit mit Jodkalium besitzen. Kali fällt dieselben aus der wässerigen Lösung in weifsen Flocken, welche krystallinisch werden.

Das Jod ist in dieser Verbindung in zwei verschiedenen Formen enthalten; salpetersaures Silber fallt aus der wässerigen Lösung derselben nur das eine Jod heraus, während eine jodhaltige Basis in Lösung bleibt. Bei längerem Erhitzen wird dagegen auch dieses zweite Jod gefällt.

1) 0,3453 Grm. mit salpetersaurem Silber aus wässeriger Lösung gefällt gaben 0,0107 metallisches Silber und 0,2158 AgJ.

2) 0,2586 Grm. nach Carius mit Salpetersäure bei 140° C. erhitzt gaben 0,0034 metallisches Silber und 0,3426 AgJ.

Die Formel $NC_5H_{13}J_2$ verlangt:

	berechnet	gefunden	
		1)	2)
J	74,48	73,40	74,54.

Frisch gefälltes Chlorsilber ersetzt ebenfalls nur das eine Jod durch Chlor, wenn man die wässerige Lösung der Verbindung in der Kälte damit digerirt. Die von dem Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Versetzen mit Platinchlorid einen gelben schweren Niederschlag, der aus kleinen octaëdrischen Krystallen besteht. Diese in Wasser sehr schwer lösliche Platinverbindung lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,2270 Grm. Substanz gaben 0,1242 CO_2 und 0,0670 H_2O.

2) 0,1694 Grm. Substanz gaben 0,0399 Pt.

3) 0,3553 Grm. Substanz gaben 0,3710 metallisches Silber.

Die Formel $NC_5H_{13}JCl, PtCl_2$ verlangt:

	berechnet	gefunden
C	14,32	14,4
H	3,10	3,2
Pt	23,50	23,5
J, Cl	55,08	56,4 *).

*) Der Fehler in der Silberbestimmung ist durch Reduction des Chlor- und Jodsilbers — Schmelzen mit Natronkali im Porcellantiegel — entstanden.

Die neue Platinverbindung enthält also eine jodhaltige Basis.

Mit frisch gefälltem Silberoxyd in der Wärme digerirt, verliert die Jodverbindung beide Atome Jod und liefert eine Basis, welche mit Platinchlorid und Salzsäure eine sehr leicht lösliche Verbindung bildet und sich in allen Stücken wie das Neurin verhält. Uebrigens lieferte dieser Platinsalmiak sehr constante Zahlen, welche der Formel $N_2C_{10}H_{26}OCl_2$, Pt_2Cl_4 entsprechen.

1) 0,3820 Grm. Substanz gaben 0,2798 CO_2 und 0,1516 H_2O.

2) 0,3216 Grm. gaben 0,1056 Pt.

3) 0,2816 Grm. gaben 0,0925 Pt.

$N_2C_{10}H_{26}OCl_2$, Pt_2Cl_4 verlangt :

	berechnet	gefunden		
		1)	2)	3)
C	20,00	19,97	—	—
H	4,33	4,40	—	—
Pt	32,83	—	32,84	32,64.

Die eben beschriebenen Reactionen stimmen durchaus mit dem Verhalten einer Verbindung überein, welche A. W. Hofmann durch Behandlung von Trimethylamin mit Aethylenbromid erhalten hat. Derselbe bekam beim Behandeln einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Trimethylamin mit Aethylenbromid eine schön krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $NC_5H_{13}Br_2$, eine einfache Vereinigung beider Körper. Diese Substanz entspricht der oben beschriebenen Jodverbindung des Neurins mit zwei Atomen Jod. Salpetersaures Silber fällt aus der wässerigen Lösung derselben nur die Hälfte des Broms. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man ferner auf Zusatz von Platinchlorid ein in kaltem Wasser schwer lösliches octaëdrisches Platindoppelsalz von der Formel $NC_5H_{13}BrCl$, $PtCl_2$, welches durchaus dem vorhinbeschriebenen jodhaltigen Platinsalmiak entspricht. Bei Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd

wird dem Hofmann'schen Salz ebenfalls alles Brom als Bromsilber entzogen und es bildet sich eine stark alkalische Flüssigkeit, welche die Eigenschaften des Neurins besitzt.

Ich habe mich durch Wiederholung der Hofmann'schen Versuche überzeugt, dafs diese synthetisch erhaltenen Verbindungen mit den aus Neurin dargestellten identisch sind.

Die Bromverbindung $NC_5H_{13}Br_2$ wurde mit Silberoxyd versetzt und mit einem Ueberschufs von Jodwasserstoff erhitzt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die mit der aus Neurin erhaltenen Verbindung $NC_5H_{13}J_2$ dem Verhalten und der Analyse nach vollständig übereinstimmen.

0,1702 Grm. Substanz gaben 0,1100 CO_2 und 0,0615 H_2O.

Die Formel $NC_5H_{13}J_2$ verlangt :

	berechnet	gefunden
C	17,59	17,62
H	3,81	4,01.

Löst man die Bromverbindung in erhitzter Jodwasserstoffsäure auf, so scheidet sich beim Erkalten eine neue Verbindung $NC_5H_{13}BrJ$ in grofsen Krystallen aus, die in ihrer Löslichkeit in Wasser in der Mitte stehen zwischen $NC_5H_{13}Br_2$ und $NC_5H_{13}J_2$.

0,6099 Grm. Substanz gaben 0,4518 CO_2 und 0,2480 H_2O.

Die Formel $NC_5H_{13}BrJ$ verlangt :

	berechnet	gefunden
C	20,40	20,20
H	4,42	4,51.

Behandelt man die Bromjodverbindung mit Chlorsilber, so wird das lockerer gebundene Jod durch Chlor ersetzt und man bekommt bei Zusatz von Platinchlorid aus der abfiltrirten Lösung einen Niederschlag, der mit dem Hofmann'schen bromhaltigen Platinsalze übereinstimmt.

0,3211 Grm. Substanz gaben 0,0846 Pt.

Die Formel $NC_5H_{13}BrCl, PtCl_2$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Pt	26,54	26,34.

Da das Neurin mit Jodwasserstoff behandelt die Verbindung $NC_5H_{13}J_2$ liefert, die Nichts Anderes ist als Trimethyl-Jodoäthyl-Ammoniumjodür, $N(CH_3)_3(C_2H_4J)J$, so kann diese Basis nur entweder Trimethyl-Vinyl-Ammoniumoxydhydrat $N(CH_3)_3(C_2H_3)HO$ oder Trimethyl-Oxäthyl-Ammoniumoxydhydrat $N(CH_3)_3(C_2H_4[HO])HO$ sein.

Die nicht übereinstimmenden Analysen des Platinsalmiaks machen es wahrscheinlich, dafs dasselbe ein Gemenge der beiden Basen ist, welche entweder durch directe Addition von Jodwasserstoff, oder durch Zutritt von Jodwasserstoff und Austritt von Wasser die Verbindung $NC_5H_{13}J_2$ liefern können.

Das freie Neurin zersetzt sich sehr leicht in wässeriger Lösung unter Bildung von Trimethylamin; es tritt dabei also eine Spaltung in die beiden Componenten ein. Es ist defshalb zu untersuchen, ob nicht das Trimethylamin, welches sich im Thier- und Pflanzenreiche sowohl im Leben als auch bei der Zersetzung nach dem Tode vorfindet, seinen Ursprung dem Neurin verdankt.

Für die Constitution des Neurins ist es noch von Interesse, dafs die Gruppe Oxäthyl, welche sich in demselben vorfindet, auch einen Bestandtheil des Taurins ausmacht. Das Cholin aus der Galle und das Sinkalin aus dem weifsen Senf sind wahrscheinlich mit dem Neurin identisch, und es spielt demnach diese Substanz, wie es scheint, eine wichtige und mannigfaltige Rolle in dem organischen Reiche.

Schliefslich sage ich noch Herrn Dr. C. A. Knop meinen besten Dank für die Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit gewährt hat.

Neue Beiträge zur Geschichte des Acetylens; von *M. Berthelot* *).

1) Ich habe einige Versuche angestellt zur Ermittelung der Grenze der Empfindlichkeit der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung als Reagens auf Acetylen.

In eine Proberöhre brachte ich 50 Cubikcentimeter Wasserstoffgas, welches Ein Tausendtel Acetylen enthielt, und dann Einen Tropfen des Reagens. Er überzog sich fast sofort mit einem characteristischen rothen Häutchen. Die Menge des in dieser Art erkennbaren Acetylens ist $^1/_{20}$ Milligramm.

In derselben Weise läfst sich das Acetylen erkennen in 50 CC. Wasserstoffgas, welches $^1/_{10000}$ des ersteren Gases enthält. Der Niederschlag zeigt sich bald in Form röthlicher Flocken, welche in dem Tröpfchen schwimmen. Diefs ist eine Empfindlichkeit von $^1/_{200}$ Milligrm.

50 CC. Luft, welche $^1/_{1000}$ Acetylen, d. h. $^1/_{20}$ Milligrm. enthält, geben gleichfalls noch den Niederschlag, und die Reaction findet bei noch geringeren Mengen, mindestens bis $^1/_{100}$ Milligrm. statt. Dieser Versuch zeigt, dafs das Acetylen rascher als der Sauerstoff durch das Reagens absorbirt wird. Uebrigens verschwindet der unter diesen Umständen bei Anwesenheit von Luft entstandene Niederschlag bald wieder in Folge der dann eintretenden Oxydation.

2) Das in Ammoniak gelöste Kupferoxyd absorbirt nämlich das Acetylen langsam, unter Bildung von einer kleinen Menge der Kupferverbindung des Acetylens, welche mit einem kohligen Producte gemengt ist; die ganze Menge der Ausscheidung legt sich in Form einer spiegelnden Schichte

*) Bulletin de la société chimique, 1866, V, 191.

an die Wandung des Gefäfses an, während fast alles Gas verbrannt wird. Diese Reaction könnte ohne Zweifel dazu benutzt werden, das Acetylen von analogen gasförmigen Kohlenwasserstoffen zu trennen. Sie beweist auf alle Fälle die Nothwendigkeit, da, wo es sich um das Sammeln von Acetylen handelt, ein möglichst wenig Kupferoxyd enthaltendes Reagens anzuwenden, und namentlich die Nothwendigkeit, die Kupferverbindung des Acetylens rasch von dem Ueberschusse des Reagens zu trennen, wenn man diesen Niederschlag bei Zutritt der Luft auswascht.

3) Das in Ammoniak gelöste Kupferchlorür, und das in Chlorwasserstoffsäure gelöste, dann mit Ammoniak übersättigte Kupferchlorür fällen das Acetylen gleich gut und mit derselben Empfindlichkeit. Aber die Wirkung dieser beiden Reagentien gegenüber dem Allylen ist nicht dieselbe.

Das Allylen wird nämlich, wie bekannt ist, durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung unter Bildung der characteristischen gelben Kupferverbindung absorbirt. Eine, so wie eben angegeben zu erhaltende, Chlorammonium enthaltende ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür absorbirt hingegen das Allylen, ohne dafs ein Niederschlag entsteht. Ich habe verschiedene Versuche angestellt, um die Ursache dieses abweichenden Verhaltens zu erkennen.

Aetzammoniak in grofsem Ueberschufs angewendet löst nicht die frisch gefällte Kupferverbindung des Allylens. Eine concentrirte Lösung von Chlorammonium löst sie auch nicht, wenigstens nicht vollständig. Aber diese Kupferverbindung löst sich sogleich in einer Mischung von Ammoniak und Chlorammonium. Sie löst sich auch in einer grofsen Menge einer Lösung von Kupferchlorür in Chlorkalium oder Chlorammonium. Und hier ist auch darauf aufmerksam zu machen, dafs das Allylen durch die beiden vorhergehenden Lösungen reichlich absorbirt wird, unter Bildung eines gel-

ben, in einem Ueberschusse des Reagens löslichen Niederschlages.

Diese Thatsachen sind ganz genügend, die leicht zu constatirende Löslichkeit der Kupferverbindung des Allylens in einer Chlorammonium enthaltenden ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür zu erklären.

Ich habe die Kupferverbindung des Acetylens in derselben Weise behandelt. Diese Verbindung ist, frisch gefällt, unlöslich in Ammoniak und in Chlorammonium. Aber ein Gemisch dieser beiden Flüssigkeiten, in sehr grofsen Mengen angewendet, löst sie doch zuletzt auf. Eben so löst sie sich in den Lösungen von Kupferchlorür in Chlorkalium und Chlorammonium nur, wenn diese Flüssigkeiten in sehr beträchtlichen Mengen angewendet werden. Ich habe bereits die Niederschläge besprochen, welche das reine Acetylen mit diesen letzteren Reagentien bildet. Auch der in einer Lösung von Kupferjodür in Jodkalium entstehende Niederschlag ist characteristisch.

Als Gesammtresultat ergiebt sich also, dafs die Einwirkung einer mit Chlorammonium vermischten ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür zur Unterscheidung des Acetylens von dem Allylen dienen kann.

4) Ich habe die Einwirkung der mit Chlorammonium versetzten ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür dazu benutzt, die Bildung einer Spur Acetylen bei der Reaction nachzuweisen, durch welche man gewöhnlich das Allylen entstehen läfst : ich meine die Zersetzung des (aus Jodwasserstoffsäure-Allyläther bereiteten) Propylenbromürs durch eine alkoholische Kalilösung. Diese Bildung beruht wahrscheinlich auf der Zersetzung eines gemischten Aethers, so dafs ein Austausch zwischen dem Wasserstoff des Aethylmoleculs, welches von dem Alkohol abstammt, und dem Allylmolecul, das von dem Propylenbromür abstammt, vor

sich geht. Sie ist ein neuer Beweis dafür, wie verwickelt die durch eine alkoholische Kalilösung bewirkten Reactionen sind.

5) Ein anderes nicht weniger wichtiges Unterscheidungsmerkmal für die beiden Gase läfst sich aus der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure entnehmen. Dieses Reagens absorbirt nämlich das Allylen sofort in grofser Menge, während es das Acetylen nur sehr langsam und unter Beihülfe sehr lange fortgesetzten Schüttelns absorbirt. Es ist diefs genau dieselbe Verschiedenheit, wie sie zwischen dem Aethylen und dem Propylen existirt.

Ueber Synthese organischer Körper *);

von *L. Carius.*

Additionen von Chlorigsäurehydrat.

Die von mir selbst oder unter meiner Leitung ausgeführten Untersuchungen über die directe Verbindung von Unterchlorigsäurehydrat mit organischen Körpern lassen mit Sicherheit folgende allgemeine Beziehungen erkennen :

Die Addition des Unterchlorigsäurehydrats findet im Allgemeinen an alle organische Körper statt, welche ihre Elemente noch nicht im Zustande völliger Sättigung enthalten, also noch nicht der von mir aufgestellten Grenzformel Θ_x, C_nH_{2n+2} entsprechen, und es kann ferner ein solcher Körper für je H_2, um welche er sich von der Grenzformel entfernt, 1 Mol. $ClH\Theta$ aufnehmen. — Das Unterchlorigsäure-

---

*) Nach einem vor der „Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften" zu Marburg gehaltenem Vortrage.

hydrat müssen wir betrachten als das Oxyd der beiden Radicale Cl und H, $= \Theta\left\{\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right.$; es ist daher erklärlich, dafs, wie ich es bei Aufsuchung dieser Reaction erwartet hatte, die Producte der Reaction den eingetretenen Sauerstoff aufserhalb, das Chlor im Radical enthalten, also als Chlorsubstitutionsproducte betrachtet werden können. Aus Kohlenwasserstoffen oder allgemein Körpern mit sauerstofffreiem Radicale entstehen daher alkoholähnlichen Körpern sich anschliefsende Chlorsubstitute, s. g. Chlorhydrine mehrsäuriger Alkohole, z. B. :

$$\Theta_2H_4 + Cl, \Theta, H = \Theta_2H_4Cl, \Theta, H = \begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_4\\H\end{matrix}\right.;$$

während Verbindungen mit sauerstoffhaltigem Radicale Chlorsubstitute organischer Säuren bilden, z. B. :

$$\Theta_4H_2\Theta_2, \Theta_2, H_2 + Cl, \Theta, H = \Theta_4H_2Cl\Theta_2, \Theta_3, H_3.$$

Ich bin seit längerer Zeit mit einer Ausdehnung dieser Untersuchungen beschäftigt, die zur Auffindung einer neuen Art additioneller Verbindungen, nämlich solcher von Chlorigsäurehydrat *), $ClH\Theta_2$, geführt hat, von welcher ich ähnliche Erfolge erwarten darf, wie sie die Addition von Unterchlorigsäurehydrat bietet. Da ich diese neue Reaction bisher an zwei hier besonders mafsgebenden Körperklassen, nämlich Kohlenwasserstoffen : Amylen und Benzol, und Säuren : Citra-

*) Ueber Einwirkung von chloriger Säure auf organische Körper ist bis jetzt nur aus einer von J. Schiel vor sechs Jahren ausgeführten Untersuchung, diese Annalen CXII, 73, bekannt, dafs sie heftig auf Glycerin einwirkt, dafs sie mit Aethyl- und Amylalkohol essigsaures Aethyl oder valeriansaures Amyl bildet, und dafs sie aus Harnstoff und Harnsäure eigenthümliche chlorhaltige Körper erzeugt. — Da Schiel seine Untersuchung nicht fortgesetzt hat, so habe ich jetzt im hiesigen chemischen Laboratorium auch Versuche über Einwirkung der chlorigen Säure auf andere Klassen organischer Körper, besonders auch Amide, veranlafst.

consäure, geprüft habe, so bin ich im Stande, das Wesentliche über den Vorgang bei derselben mitzutheilen.

Chlorigsäurehydrat kennen wir nicht im freien Zustande, ich vermuthete aber, dafs eine Lösung von chloriger Säure in Wasser sich wie eine solche von Chlorigsäurehydrat verhalten werde : $Cl_2\Theta_3 + \Theta H_2 = (ClH\Theta_2)_2$, was der Versuch vollkommen bestätigte. — Bringt man in eine wässerige Lösung von chloriger Säure eine der genannten Verbindungen, so tritt die Reaction und zwar im Allgemeinen noch leichter als bei Unterchlorigsäurehydrat ein. Indessen kann hierbei neben directer Addition gleichzeitig noch der Austritt der Elemente von Wasser erfolgen; so ist z. B. die Reaction bei Benzol :

$$\Theta_6H_6 + (ClH\Theta_2)_3 = \Theta_6H_7Cl_3\Theta_5 + \Theta H_2.$$

Dieses Beispiel zeigt zugleich, dafs die neue Reaction bezüglich der Anzahl der in Reaction tretenden Molecule Chlorigsäurehydrat völlig dem von mir für das Unterchlorigsäurehydrat Festgestellten folgt; so ist für letztere und das Benzol die Reaction :

$$\Theta_6H_6 + (ClH\Theta)_3 = \Theta_6H_9Cl_3\Theta_3.$$

Die chemische Natur der neuen Additionsproducte mufste, wie ich erwartete und der Versuch bestätigte, eine andere sein, wie die der aus Unterchlorigsäurehydrat entstandenen. Ich stelle mir das Chlorigsäurehydrat als Oxyd eines sauerstoffhaltigen Radicals, $\widehat{Cl\Theta}$, und 1 At. H vor : $Cl\Theta$, Θ, H $= \Theta \left\{ \begin{matrix} Cl\Theta \\ H \end{matrix} \right.$. Geht daher das Chlorigsäurehydrat additionelle Verbindungen ein, so müfste, meinen Erfahrungen über das Unterchlorigsäurehydrat zufolge, die Gruppe $Cl\Theta$ in das *Radical* der entstehenden Verbindung aufgenommen werden. Nothwendige Folge davon ist :

1) Ein Körper Θ_x, Θ_nH_{2n} kann sich mit Chlorigsäurehydrat *nicht* einfach additionell verbinden, da sonst eine

*über*sättigte Verbindung Θ_x, G_nH_{2n+6} entstehen würde. Ein Körper Θ_x, G_nH_{2n-6}, z. B. Benzol kann, indem er 3 Mol. $ClH\Theta_2$ bindet, ebenfalls keine einfache Addition mit denselben eingehen, es würde sonst das übersättigte Molecul Θ_x, G_nH_{2n+6} entstehen müssen, indem $(ClH\Theta)_3$, d. h. 12 chemische Einheiten in das Radical aufgenommen würden; es mufs daher zugleich der Austritt von 4 Einheiten, hier als ΘH_2, aus dem Radicale erfolgen :

$$G_6H_6 + (Cl\Theta, \Theta, H)_3 = G_6H_4Cl_3\Theta_2, \Theta_3, H_3 + \Theta H_2.$$

2) Die Additionsproducte, hier auch an Körper mit sauerstofffreiem Radicale, müssen sauerstoffhaltige Radicale enthalten, und also wahrscheinlich immer sich als Chlorsubstitute organischer Säuren betrachten lassen.

Bei meinen speciellen Angaben kann ich mich hier um so eher auf die über das Benzol beschränken, als die Addition desselben an Chlorigsäurehydrat zur Synthese sehr interessanter Körper führt. — Zur Anstellung des Versuches ist es hier überflüssig, eine Lösung von reiner chloriger Säure in Wasser anzuwenden; man kann vielmehr unter Anwendung eines Gemisches von verdünnter Schwefelsäure, Benzol und chlorsaurem Kalium die Oxydation eines Theiles des Benzols durch Chlorsäure benutzen, um die chlorige Säure darzustellen, $ClH\Theta_3 = ClH\Theta_2 + \Theta$, die dann sofort von dem übrigen Benzol unter rothgelber Färbung aufgenommen und rasch verbunden wird; der Versuch mufs indessen wegen der gefährlichen Eigenschaften der chlorigen Säure mit grofser Vorsicht angestellt werden.

Man erhält eine Lösung von schwefelsaurem Kalium, überschüssiger Schwefelsäure und dem Additionsproducte, und auf dieser schwimmend eine Lösung kleiner Mengen chlorhaltiger Nebenproducte und einer der *Benzensäure* *)

---

*) Ich glaube, dafs Benzensäure das Oxydationsproduct ist, dessen

sehr ähnlichen Säure in dem überschüssigen Benzol. Aus der wässerigen sauren Lösung erhält man durch Ausziehen mit Aether das Additionsproduct; dasselbe ist eine farblose dicke Flüssigkeit und besitzt die Zusammensetzung $Є_6H_7Cl_3Θ_5$.

Die Verbindung ist in ihren Eigenschaften sehr ähnlich dem Additionsproducte des Unterchlorigsäurehydrates, unterscheidet sich aber von letzterem in chemischen Eigenschaften völlig; ihre wässerige Lösung reagirt sauer, und sie bildet Salze, die aber so unbeständig sind, dafs schon beim Stehen oder Erwärmen ihrer Lösung Chlormetall und die in Folgendem beschriebene neue Säure entstehen. — Die beiden wichtigsten Reactionen der Chlorverbindung sind die Ersetzung ihres Chlorgehaltes 1) durch die Elemente des Wasserstoffsuperoxydes, und 2) durch Wasserstoff. Die erste Reaction findet schon durch Einwirkung von Wasser allmälig statt, nach der Gleichung :

$$Є_6H_7Cl_3Θ_5 + (ΘH_2)_3 = Є_6H_{10}Θ_8 + (ClH)_3.$$

Die so entstehende Verbindung, $Є_6H_{10}Θ_8$, ist eine in schönen, farblosen, monoklinoëdrischen Tafeln und Prismen krystallisirende Säure. Sie ist isomer (wahrscheinlich metamer) mit Schleimsäure und Zuckersäure, von denen sie sich durch Krystallform, Löslichkeit u. s. w., besonders aber im chemischen Verhalten unterscheidet. Die neue Säure läfst nämlich nicht, wie die bekannten beiden Säuren dieser Zusammensetzung, nur 2 At., sondern 3 At. H leicht durch Metalle ersetzen, eine Eigenschaft, welche sich aus der obigen theoretischen Betrachtung über den Vorgang ihrer Bildung voraussehen liefs. — Die Salze, von denen ich be-

---

Bildung durch Abgabe von Sauerstoff aus der Chlorsäure stattfindet :

$$Є_6H_6 + (ClHΘ_3)_3 = Є_6H_4Θ_2 + (ClHΘ_2)_3 + ΘH_2,$$

und hoffe über diese interessante Säure bald weitere Mittheilungen machen zu können.

sonders das Baryum-, Calcium- und Silbersalz untersucht habe; besitzen die Zusammensetzung $\Theta_6H_7Me_3\Theta_8$; die genannten drei Salze krystallisiren sehr gut und auch das Silbersalz ist löslich in Wasser und sehr beständig.

Der Chlorgehalt des Additionsproductes wird bei Behandlung seiner wässerigen Lösung mit Zink leicht und vollständig durch Wasserstoff ersetzt :

$$\Theta_6H_7Cl_3\Theta_5 + H_6 = \Theta_6H_{10}\Theta_5 + (ClH)_3.$$

Die entstandene neue Verbindung scheint nicht deutlich ausgesprochen die Eigenschaften einer Säure zu besitzen.

Marburg, September 1866.

Ueber Benzensäure und Phenose;

von *Demselben.*

Die Untersuchung dieser beiden Verbindungen *) ist, da ich bei ihrer Darstellung nur mit verhältnifsmäfsig kleinen Quantitäten arbeiten konnte, eine sehr unvollständige geblieben. Ich habe daher auch keine Mühe gespart, die Chlorverbindung $\Theta_6H_9Cl_3\Theta_3$, aus der ich die beiden Körper darstellte, in reichlicherer Menge zu erhalten, bin aber dabei zu keinem anderen Resultate gelangt, wie früher. Auch werde ich zu Veröffentlichung der in Folgendem mitgetheilten sehr unvollständigen Beobachtungen nur dadurch veranlafst, dafs ich die Arbeiten mit Unterchlorigsäurehydrat nicht selbst fortsetzen konnte **), und ferner durch den Umstand, dafs

---

*) Diese Annalen CXXXVI, 336.

**) Ich hatte mir durch die anhaltenden Arbeiten mit unterchloriger Säure eine ernstliche Krankheit zugezogen.

Kekulé *in seinem „Lehrbuche“* die Richtigkeit meiner Angaben bezweifelt, zum Theil dieselben geradezu für falsch erklärt *).

Ueber die Constitution der Phenose läfst sich durchaus noch nicht entscheiden; sicher ist nur, dafs sie sich durch Zusammensetzung, Verhalten gegen Kalihydrat, essigsaures Blei, Oxydationsmittel u. s. w. den zuckerähnlichen Körpern anschliefst; ob sie gährungsfähig ist, kann endgültig erst durch Anwendung gröfserer Mengen entschieden werden.

Früher gab ich an, die Benzensäure scheine nicht fertig gebildet in der rohen Chlorverbindung enthalten zu sein. Ich habe jetzt gefunden, dafs durch Schütteln der rohen Chlorverbindung mit verdünnter kalter Lösung von kohlensaurem Natron eine wenn auch kleine Menge dieser Substanz in Lösung geht. Danach ist es wahrscheinlich, dafs dieselbe ein Oxydationsproduct des Benzols ist, und nicht erst, wie ich früher glauben mufste, durch Behandlung der Chlorverbindung mit Barythydrat entsteht. Ich wurde dadurch veranlafst, die von Church, H. Müller und De la Rue, welche die Benzensäure zuerst beschrieben haben, angestellten Versuche der Oxydation von Benzol zu wiederholen. Von den zahlreichen Versuchen in dieser Richtung gebe ich nur die wieder, welche ein einigermafsen bestimmtes Resultat hatten.

Behandelt man Benzol **) oder Sulfobenzolsäure mit chromsaurem Kali oder Mangansuperoxyd und Schwefelsäure,

---

*) Hinsichtlich der Eigenschaften und Zusammensetzung der Phenose und der Entstehung von Hexylen durch Reduction der Chlorverbindung mufs ich ein für allemal auf meine früheren Angaben verweisen.

**) Das zu meinen früheren Versuchen benutzte Benzol war durch *zweimalige* Krystallisation aus Steinkohlentheer-Benzol rein erhalten. Es destillirte in grofsen Mengen zwischen 79,8 bis gegen 81°

so findet nur bei grofser Concentration der letzteren eine rasche Einwirkung statt. Bei Anwendung von 2 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Wasser entwickeln sich grofse Mengen von Kohlensäure, das Destillat besitzt einen eigenthümlichen Geruch, und durch Schütteln mit Aether werden daraus Spuren einer öligen Substanz ausgezogen, die nach einiger Zeit mikroscopische Körnchen und Blättchen abscheidet. Neutralisirt man das durch Schütteln mit Aether von dieser Substanz befreite Destillat mit kohlensaurem Baryum, so erhält man kleine Mengen eines Baryumsalzes, welches der Krystallform und Baryumbestimmung zufolge *ameisensaures* Baryum ist.

Das beste Verfahren der Oxydation von Benzol ist: Man schüttelt mit *destillirtem* Schwefelsäurehydrat, dem 3 bis 4 pC. Wasser beigemischt sind, nach dem Erkalten Benzol und Mangansuperoxyd in berechneten Mengen zusammen. Weder das Benzol noch das Mangansuperoxyd werden für sich von der Schwefelsäure merklich angegriffen; beide zugleich werden aber unter Erwärmung rasch verändert, so dafs man nicht über 8 Grm. Benzol auf einmal eintragen darf; steigt die Temperatur nicht zu hoch, so entwickelt sich dann keine Kohlensäure. Nachdem die Masse sich durch Schütteln nicht mehr erwärmt, wird sie im *Wasserbade* so lange erhitzt, bis sie braun gefärbt ist, alsdann in Wasser gegossen und mit dem abgeschiedenen braunen flockigen Niederschlage im Destillationsgefäfse gekocht, bis dieser gelöst ist, wobei sich wieder Kohlensäure entwickelt und ein saures Destillat erhalten wird, das dieselbe Be-

---

über. Die hier gemachten Angaben über Oxydation des Benzols beziehen sich aber *allein* auf aus Benzoësäure dargestelltes, durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung und *zweimalige* Destillation gereinigtes Benzol.

schaffenheit zeigt, wie das bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure erhaltene. — Der Rückstand enthält viel Schwefelsäure und schwefelsaures Mangan, *Sulfobenzolsäure* und kleine Mengen anderer organischer Substanzen. Behandelt man die Flüssigkeit mit überschüssigem Barythydrat, fällt aus dem concentrirten Filtrate den Baryt durch Schwefelsäure, schüttelt die abfiltrirte Lösung mit Aether und destillirt den Aether des Auszuges ab, so bleibt eine Substanz, die identisch mit der aus dem wässerigen Destillate erhaltenen zu sein scheint; sie liefert bei Behandlung mit Barytwasser, wobei eine Spur einer öligen Flüssigkeit ungelöst bleibt, eine krystallisirbare Baryumverbindung, deren wässerige Lösung sich gegen Eisenchlorid, Silber- und Bleisalz verhält, wie ich es früher von dem *benzensauren* Salz fand, und aus welcher durch Fällung des Baryts und Schütteln des Filtrats mit Aether eine mikroscopisch-krystallinische flüchtige Substanz erhalten werden kann.

Die Analyse des Baryumsalzes, von dem ich kaum 2 Grm. erhalten habe, konnte wohl nicht zu einem beachtenswerthen Resultate führen, da keinerlei Garantie für seine Reinheit gegeben war; die Baryumbestimmung ergab 42 pC. Baryum; benzensaures Baryum verlangt 40,04 pC.

Ich glaube, die Versuche über Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol so wie die Oxydationsversuche mit demselben hiermit einstweilen aussetzen zu müssen, da ich mich durch so mühevolle Arbeiten endlich überzeugt habe, dafs die bekannten Reactionen *keine völlig sichere* Entscheidung geben können. Es ist nothwendig, neue Reactionen aufzusuchen; vielleicht, dafs ich auf dem Wege der Einwirkung von chloriger Säure auf Benzol zu hier interessanten Resultaten gelange.

Marburg, October 1866.

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtylamin;

von *E. T. Chapman* *).

In ihrer ersten Abhandlung **) über diesen Gegenstand gaben Perkin und Church an, dafs durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtylamin, oder vielmehr durch die Einwirkung eines löslichen salpetrigsauren Salzes auf ein Naphtylaminsalz eine rothe Base erhalten wurde, welche die besondere Eigenschaft besitze, auf Zusatz von Säuren violette Färbung zu geben, und von ihnen als *Azodinaphtyldiamin* bezeichnet wurde. Sie gaben an, dafs diese Substanz analog oder identisch mit einer aus Dinitronaphthalen durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand erhaltenen sei, und nach einer Analyse der ersteren Substanz kamen sie zu der Formel $C_{10}H_8N_2O$. Wäre diese Formel die richtige, so würde die Entstehung der fraglichen Verbindung durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Dinitronaphtalen verständlich sein; aber da es jenen Chemikern später gelang, diese Verbindung im reinen Zustande zu erhalten, und dann für sie die Zusammensetzung $C_{20}H_{15}N_3$ gefunden wurde ***), so ist es in keiner Weise klar, wie eine solche Verbindung auf die vorhin angegebene Art entstehen könne. Und in der That konnte ich die Bildung dieser Verbindung nach diesem Verfahren nicht constatiren, sondern erhielt im Gegentheil eine Verbindung von dunkelgrüner Farbe und nur schwachen basischen Eigenschaften;

*) Journal of the Chemical Society [2] IV, 135.

**) Quarterly Journal of the Chemical Society IX, 1.

***) Journal of the Chemical Society [2] I, 207; diese Annalen CXXIX, 104.

sie löst sich in Alkohol unter Bildung einer ziemlich hellen grünen Lösung. Mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerter Alkohol löst mehr von ihr, aber mit schmutzig-olivengrüner Färbung; Ammoniak scheidet sie aus dieser Lösung wieder mit ihrer ursprünglichen Farbe aus. Ich konnte diese Verbindung nicht zum Krystallisiren bringen und habe sie nicht weiter untersucht.

Perkin und Church stellen das Azodinaphtyldiamin in der Art dar, dafs sie 2 Aeq. Naphtylamin und 1 Aeq. salpetrige Säure aufeinander einwirken lassen, und sie bewerkstelligen diefs durch die Behandlung von 2 Aeq. chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin mit 1 Aeq. salpetrigsaurem Kali und 1 Aeq. Kali *) :

$$2\,(C_{10}H_9N\,.\,HCl) + KNO_2 + KHO = C_{20}H_{15}N_3 + 2\,KCl + 3\,H_2O.$$

Der Procefs entspricht ausgezeichnet gut; die einzigen Punkte, welche man beachten mufs, sind, dafs die Lösung des chlorwasserstoffsauren Naphtylamins kalt und verdünnt sei **). — Die Flüssigkeit erfüllt sich auf einmal mit einem weifsen Niederschlag, welcher rasch scharlachroth wird und sich allmälig absetzt. Diefs ist die in Frage stehende Substanz; man braucht sie nur abzufiltriren, mit kaltem Wasser zu waschen und aus Alkohol zu krystallisiren, um sie in vollkommen reinem Zustande zu haben.

---

*) Man erhält kein Azodinaphtyldiamin, wenn man ein Gemische von 1 Aeq. Naphtylamin und 1 Aeq. chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin in alkoholischer Lösung mit 1 Aeq. salpetrigsaurem Kali behandelt. Wird eine solche Lösung gemacht, so giebt die Flüssigkeit bei dem Verdampfen keine Krystalle, sondern eine pechartige Substanz scheidet sich allmälig aus, die sich in Alkohol mit violetter, auf Zusatz von Säuren roth werdender Färbung löst. Die Substanz zeigt, wenn ganz erkaltet, schwache Anzeichen von Krystallisation.

**) Diese Thatsache wurde mir von Prof. Church mitgetheilt.

Ich entdeckte diese Substanz unter den Producten der Einwirkung von Zinkäthyl auf ein Gemische von Nitro- und Dinitronaphtalen. Die Beobachtung wurde zufällig gemacht. Ich war der Meinung gewesen, mit reinem Dinitronaphtalen zu arbeiten; aber bei einer Wiederholung des Versuches konnte ich nicht dasselbe Resultat erhalten. Da das bei dem ersten Versuch angewendete Dinitronaphtalen nur mit siedendem Alkohol gewaschen und nicht umkrystallisirt worden war, so vermuthete ich, dafs es eine kleine Menge Nitronaphtalen enthalten, und dafs das letztere die in Rede stehende Base bilden könne. Da ich aus vorgängigen Versuchen wufste, dafs es für sich allein diefs nicht thun könne, so schlofs ich, dafs ein Gemische beider Substanzen dafür, diese Base entstehen zu lassen, nöthig sei, und fand, dafs diese Vermuthung durch den Versuch gerechtfertigt wurde. Zu der Zeit, wo ich diese Beobachtung machte, war ich mit Perkin und Church's zweiter Abhandlung nicht bekannt, und glaubte defshalb einen neuen Körper unter Händen zu haben. Wasserstoff im Entstehungszustand, mindestens in der Form von H_2S, reducirt das Dinitronaphtalen zu Ninaphtylamin $C_{10}H_8N_2O$, und dasselbe Agens reducirt das Nitronaphtalen zu Naphtylamin $C_{10}H_9N$. Wenn sich nun diese beiden Substanzen vereinigten und Wasser austräte, so entstände Azodinaphtyldiamin $C_{20}H_{15}N_3$:

$$C_{10}H_8N_2O + C_{10}H_9N = C_{20}H_{15}N_3 + H_2O.$$

Und in der That tritt bei Behandlung eines Gemisches von Dinitronaphtalen und Nitronaphtalen in alkoholischer Lösung mit Zink und Chlorwasserstoffsäure die prächtige violette Färbung des Azodinaphtyldiamins auf. Die Färbung verschwindet natürlich sehr rasch und entsteht nicht einige Zeit nach der Bereitung des Gemisches. Ich beabsichtige die Reaction eingehender zu untersuchen.

Wenn man, anstatt bei der Darstellung des Azodinaphtyldiamins 1 Aeq. salpetrige Säure auf 2 Aeq. Naphtylamin zu nehmen, 1 Aeq. von jedem dieser Körper nimmt, so erhält man noch die Substanz, aber in einem unreinen Zustand; und wenn etwas von dieser unreinen Substanz in Alkohol gelöst, Chlorwasserstoffsäure und dann Aether zugesetzt und nun das Ganze mit Wasser verdünnt wird, so steigt der Aether kupferroth gefärbt an die Oberfläche, während der übrige Theil der Flüssigkeit violett bleibt. Scheidet man die ätherische Schichte ab und läfst sie verdampfen, so bleibt ein gummiartiger Rückstand. Macht man das Azodinaphtyldiamin mittelst Ammoniak frei, so findet man, dafs es nun leicht aus Alkohol krystallisirt, was es vor dieser Reinigung nicht that. Da die hier durch den Aether ausgezogene gummiartige Substanz sich nur zu bilden schien, wenn salpetrige Säure im Ueberschufs anwesend war, so versuchte ich, sie durch Mischung einer angesäuerten Lösung von chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin mit einer gleichfalls angesäuerten Lösung von salpetrigsaurem Salz zu erhalten; unter diesen Umständen blieben die Flüssigkeiten klar, aber ein geringes Aufbrausen, anscheinend von freiwerdendem Stickgas, hatte statt; im Verlaufe von etwa 10 Minuten begann die Flüssigkeit etwas dick zu werden und eine pechartige Substanz schied sich allmälig aus, während sich fortwährend Gas entwickelte. Wenn man während der früheren Phasen dieses Vorganges die Flüssigkeit abfiltrirt und Ammoniak zusetzt, oder wenn man vor der Ausscheidung der schwarzen Substanz Ammoniak zusetzt, so wird Azodinaphtyldiamin anscheinend im Zustande grofser Reinheit gefällt; wenigstens krystallisirt es sehr leicht. Wenn man anstatt Ammoniak eine alkoholische Lösung von Naphtylamin anwendet, die man tropfenweise zusetzt so lange als die zuerst entstehende weifse Ausscheidung verschwindet, so kommt man zu einem Punkt, bei welchem der Zusatz eines

Tropfens der Naphtylaminlösung die Ausscheidung von Azodinaphtyldiamin aus der Flüssigkeit verursacht.

Kali und Natron bringen einen röthlichbraunen Niederschlag hervor, welcher ganz und gar keine basischen Eigenschaften besitzt. Wenn diese Substanz abfiltrirt, zuerst mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser gewaschen, nachher bei 100° getrocknet wird, so bildet sie ein chocoladefarbenes Pulver, welches geruch- und geschmacklos, in kaltem wie in heifsem Wasser ganz unlöslich, sehr wenig löslich in Alkohol, etwas löslicher in Aether, aber sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff ist; auch in Benzol löst es sich ziemlich reichlich, krystallisirt jedoch aus keiner dieser Lösungen. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Färbung, nimmt aber bei dem Verdünnen seine ursprüngliche Farbe wieder an und wird anscheinend unverändert ausgeschieden. Auch durch concentrirte Salpetersäure wird es gelöst, zugleich aber in seiner Zusammensetzung abgeändert. Die Farbe seiner alkoholischen Lösung wird durch Säuren nicht im Geringsten abgeändert, und es geht, so weit ich feststellen konnte, weder mit Säuren noch mit Basen noch überhaupt mit irgend einer Klasse von Substanzen Verbindungen ein. Bei Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand wurde es rasch entfärbt. Auf dem Platinspatel erhitzt schmilzt es, giebt dann etwas rothen Dampf aus, und hinterläfst einen sehr schwierig verbrennenden kohligen Rückstand. Es wurde durch Verbrennen in einem Strome von atmosphärischer Luft analysirt; der Stickstoffgehalt wurde nach Dumas' Verfahren bestimmt. Die procentische Zusammensetzung wurde gefunden :

	I.	II.	III.	Mittel *)
Kohlenstoff	82,17	81,99	82,15	82,10
Wasserstoff	6,02	4,80	4,95	4,87
Stickstoff	7,88	7,98		7,93
Sauerstoff	(aus der Differenz)			5,10
				100,00.

*) Bei Weglassung der Wasserstoffbestimmung unter I.

Aus diesen Zahlen konnte ich keine befriedigende Formel ableiten.

Da hinlänglich viel Chlorwasserstoffsäure anwesend ist, um sowohl das Naphtylamin als das Kali des salpetrigsauren Salzes zu neutralisiren, so findet natürlich in Wirklichkeit die Einwirkung auf chlorwasserstoffsaures Naphtylamin und nicht auf Naphtylamin selbst statt. Es ist defshalb möglich, dafs die salpetrige Säure Veränderungen in dem Naphtylaminsalze bewirkt, ohne es gänzlich zu zersetzen, und dafs auf dem Zusatze von Alkali die Vervollständigung der Reaction beruht.

Die von der Ausscheidung der braunen Substanz abfiltrirte Flüssigkeit enthielt Nichts Organisches mehr.

Die schwarze Substanz, von welcher oben angegeben wurde, dafs sie sich bei dem Stehenlassen einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin mit überschüssigem salpetrigsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure bildet, ist, wie die braune Substanz, nicht krystallisirbar, und nur sehr schwierig löslich in Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff. Sie bildet eine gelbe Lösung. Sie ist beträchtlich löslich in alkoholischer Ammoniakflüssigkeit; diese Lösung ist braun, und die Substanz wird aus ihr durch Zusatz von Säuren anscheinend unverändert ausgefällt. Sie verträgt nicht das Erhitzen auf 100° ohne eine theilweise Zersetzung zu erleiden. Wenn längere Zeit auf 100° erhitzt schmilzt sie theilweise und entwickelt sie Gas; dann wird sie wieder hart und hat sie nun einen etwa 6 pC. betragenden Gewichtsverlust erlitten. Ich konnte diese Substanz in keinerlei Verbindung einführen. Ihre Lösung wird durch Wasserstoff im Entstehungszustand leicht entfärbt. Schweflige Säure wirkt auf sie nicht ein. Auch Chlor scheint, wenigstens in der Kälte, auf sie nicht einzuwirken. Schwefelsäure löst sie ohne Gasentwickelung, aber sie wird bei dem Verdünnen der

Lösung nicht wieder unverändert ausgefällt. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie gleichfalls ohne Gasentwickelung gelöst. Sie kann nicht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die braune Substanz gebildet werden. Die Analysen führten zu der Formel $C_{20}H_{10}N_4O_5$:

	berechnet	gefunden		
				im Mittel
C_{20}	62,18	61,80	61,60	61,70
H_{10}	2,59	3,06	2,95	3,00
N_4	14,51	15,84		15,84
O_5	20,72	—	—	19,46
	100,00			100,00.

Die Bildung dieser Substanz aus dem Naphtylamin erklärt sich nach der Gleichung :

$$2\,C_{10}H_9N + 6\,HNO_2 = C_{20}H_{10}N_4O_5 + 7\,H_2O + 4\,N.$$

Das jodwasserstoffsaure Salz des einfach-äthylirten Naphtylamins scheint bei Einwirkung eines salpetrigsauren Salzes oder von salpetriger Säure dieselben Verbindungen, wie ein Naphtylaminsalz, entstehen zu lassen. Wenigstens schied sich aus einer Auflösung von 2 Aeq. jenes jodwasserstoffsauren Salzes in Wasser auf Zusatz von 1 Aeq. salpetrigsaurem Kali mit 1 Aeq. Kali eine Base aus, welche alle die characteristischen Eigenschaften des Azodinaphtyldiamins besafs. Diese Substanz ist ganz verschieden von dem einfach-äthylirten Azodinaphtyldiamin, sofern die letztere Base sich in Alkohol mit violetter Färbung löst, welche auf Zusatz von Säuren in Carmoisinroth übergeht, während die erstere sich mit Orangefärbung löst, welche durch Säuren in Violett übergeführt wird.

Versuche zur Darstellung der mit Aethylschwefelsäure isomeren ätherschwefligen Säure;

von *H. Endemann.*

Behandelt man Mercaptan $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2$ mit Salpetersäure, so nimmt dasselbe 6 Atome Sauerstoff auf, und es entsteht dann eine einbasische Säure, der nach der Ansicht vieler Chemiker die Formel der ätherschwefligen Säure $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\S_2O_2\end{matrix}\right\}O_4$ zukommt, die man aber wohl mit mehr Recht als ein Derivat der Schwefelsäure betrachtet, wie das Kekulé in seiner Formel $O_2\left\{\begin{matrix}H\\S_2O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right.$ auszudrücken sucht. Kolbe nennt diese Verbindung Aethylschwefelsäure und betrachtet dieselbe als eine Schwefelsäure, in der ein extraradicales Sauerstoffatom durch Aethyl vertreten ist $[S_2O_4]\begin{matrix}C_4H_5\\O\end{matrix}.HO$.

Das chemische Verhalten dieser Säure, namentlich ihre Beständigkeit im freien Zustand und in wässeriger Lösung, machten schon von vornherein die Kolbe'sche Formel wahrscheinlicher; die Darstellung einer isomeren Verbindung, der eigentlichen ätherschwefligen Säure, deren Eigenschaften im Grofsen und Ganzen schon vorgezeichnet waren, sollte diese Ansicht unterstützen, und zu diesem Zweck wurden die jetzt näher zu erläuternden Versuche angestellt.

1) *Schweflige Säure mit Aethyloxydnatron.*

Sowohl als Lösungsmittel für die schweflige Säure, als auch zur Darstellung des Aethyloxydnatrons wurde möglichst

absoluter Alkohol genommen, wie er erhalten war durch Entwässern des käuflichen absoluten Alkohols mit scharf getrocknetem kohlensaurem Kali.

Das Aethyloxydnatron wurde durch Auflösen von Natrium in Alkohol erhalten. Ein anderer Theil des Alkohols wurde mit stark getrockneter schwefliger Säure gesättigt.

Bringt man eine solche Lösung von schwefliger Säure zu einer mit absolutem Alkohol verdünnten Lösung von Aethyloxydnatron, aber so, dafs die alkalische Reaction nicht verschwindet, so bekommt man einen sehr voluminösen Niederschlag, der sich nur schwer filtriren und auswaschen läfst, indem er sich fest in die Poren des Filters einsetzt und dieselben verstopft.

Es gelingt defshalb nur schwer, die letzten Spuren des in der Flüssigkeit enthaltenen überschüssigen Aethyloxydnatrons zu entfernen.

Der dann auf dem Filter zurückbleibende Körper wurde über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet. Mit Säuren übergossen entwickelte er schweflige Säure, doch enthielt er keine organische Substanz, wie unten folgende Elementaranalyse zeigte; er war defshalb blofs neutrales schwefligsaures Natron, und die geringen Mengen C und H gehörten wohl dem nicht vollständig entfernten Aethyloxydnatron an.

0,9635 Grm. Substanz gaben 0,0255 Wasser, entsprechend 0,28 pC. Wasserstoff, und 0,0320 Kohlensäure, entsprechend 0,90 pC. Kohlenstoff.

Hatte sich nun neutrales schwefligsaures Natron gebildet, so war nach der Formel :

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2\right) + [S_2O_2]O_2 = \left.\begin{matrix}2\,Na\\ [S_2O_2]\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$$

die Bildung von Aether unvermeidlich; doch ist es mir nie gelungen, auch nur eine Spur desselben nachzuweisen.

Dafs mein Alkohol noch zu wasserhaltig gewesen, schien mir das einzig Wahrscheinliche, obgleich ich meine Versuche, ohne dafs sich das Resultat änderte, mit immer gröfserer Sorgfalt wiederholte. Wurde Aethyloxydnatron und schweflige Säure in dem Verhältnifs 2 Aequivalente auf 1 Aequivalent zusammengebracht, so enthielt die Flüssigkeit nur Spuren von Natron, in Form eines Salzes; dasselbe entwickelte, mit Säuren übergossen, schweflige Säure, doch erhielt ich nie so viel, um dasselbe einer Elementaranalyse unterwerfen zu können.

Um äquivalente Mengen von Aethyloxydnatron und schwefliger Säure zusammenbringen zu können, mufste ich die Stärke meiner Flüssigkeiten kennen. Das Aethyloxydnatron wurde bestimmt durch Titriren mit Normalschwefelsäure, die schweflige Säure mit Normalnatronlauge. Die schwach alkalische Reaction des neutralen schwefligsauren Alkali's macht allerdings den Punkt der vollständigen Sättigung für einen Ungeübten etwas unsicher, doch läfst sich bei einiger Uebung der Punkt des Uebergangs aus Violett in Blau hinlänglich scharf bestimmen.

Hatte man zu einem solchen Versuch, wie er oben angeführt, etwas mehr schweflige Säure wie ein Aequivalent auf 2 Aequivalente Aethyloxydnatron genommen, so roch auch dann die Flüssigkeit nicht nach schwefliger Säure. Dieselbe ist also gebunden. Destillirte man ab, so war sowohl in dem Alkoholdampf als in dem frischen Destillat keine schweflige Säure zu entdecken; wenn jedoch das Destillat der Luft ausgesetzt war, also die Feuchtigkeit der Luft Zutritt hatte, trat bald ein starker Geruch nach schwefliger Säure auf, und mit diesem dann auch gleichzeitig die Producte der Einwirkung des Alkohols auf schweflige Säure: Mercaptan und Schwefelsäure in geringen Mengen, welche ich indefs hier nur qualitativ nachwies.

Nach einem Versuch, welchen ich vor längerer Zeit gemacht hatte, wirkt Alkohol auf schweflige Säure ganz in ähnlicher Weise wie Wasser. Absoluter Alkohol wurde mit schwefliger Säure in einem verschlossenen Glasrohr einer höheren Temperatur ausgesetzt. Nach dem Oeffnen war der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden und statt dessen der specifische Geruch von Mercaptan aufgetreten; der Alkohol enthielt aufserdem Aetherschwefelsäure gelöst, wie man leicht erkennen konnte, wenn man mit Wasser verdünnte, einige Zeit kochte und dann mit Chlorbaryum versetzte, so dafs also die Umsetzung nach der Formel :

$$4\,(S_2O_4) + 4\left(\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\Big\}O_2\right) \text{ geben : } \begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\Big\}S_2 + 3\left(\begin{matrix}S_2O_4\\C_4H_5\\H\end{matrix}\Bigg\}O_4\right)$$

vor sich gegangen sein mufste.

In welcher Form die schweflige Säure bei obigem Versuch wegging, und in welcher das Aethyloxyd, vermag ich nicht zu entscheiden.

Der Rückstand, leicht löslich in Wasser, gab mit Säuren starken Geruch nach schwefliger Säure, und war, wie eine Natronbestimmung deutlich zeigte, neutrales schwefligsaures Natron.

0,3375 Grm. Substanz gaben 0,383 NaO, SO_3, entsprechend 49,5 pC. NaO. Neutralem schwefligsaurem Natron entspricht ein Gehalt von 49,2 pC. NaO.

Bei allen diesen Versuchen war die schweflige Säure nur bis zur Neutralisation angewandt, oder höchstens ein kleiner Ueberschufs derselben, und es zeigte sich dann immer als Resultat nach dem Trocknen bei 100° C., dafs neutrales schwefligsaures Natron gebildet war.

Die weitere Einwirkung der schwefligen Säure ist dann leicht durch die Einwirkung derselben auf das neutrale Salz erklärbar.

Das neutrale schwefligsaure Natron vermag nämlich unter den angegebenen Umständen geradezu noch ein Aequivalent schweflige Säure aufzunehmen, und es entsteht dann eine Verbindung, die auf 1 Aequivalent Natron 2 Aequivalent schweflige Säure enthält :

$$\left.\begin{matrix}[S_2O_2]^{O\,.\,NaO}_{O} \\ [S_2O_2]^{O}_{O\,.\,NaO}\end{matrix}\right\}$$

das dem ersten Anhydrid der schwefligen Säure entsprechende Natronsalz.

Ich erhielt dasselbe zuerst, als ich versuchte, die ätherschweflige Säure nach der Methode darzustellen, die Dumas und Peligot für Darstellung der Aetherkohlensäure angegeben haben. In die verdünnte Lösung von Aethyloxydnatron, die durch ein Gemenge von Eis und Kochsalz kalt gehalten war, wurde schweflige Säure, die auf das Sorgfältigste durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet war, eingeleitet.

Die Flüssigkeit trübte sich Anfangs durch Bildung der oben erwähnten Verbindung, bald jedoch wurde sie klar, und es hatte sich dann in der Flüssigkeit eine krystallinische Verbindung abgeschieden, je nach der Verdünnung in kleineren oder gröfseren Krystallen.

Diese Verbindung hatte die oben angegebene Zusammensetzung; sie bildete sich aber nicht nur auf diese Weise, sondern sie entsteht jedesmal, wenn man verdünnte Lösungen von Aethyloxydnatron und schwefliger Säure zusammenbringt, letztere im Ueberschufs, und dafür sorgt, dafs sich die Flüssigkeit nicht zu stark erwärmt.

Die Substanz wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.
Bei einer Elementaranalyse erhielt ich 0,4 pC. Kohlenstoff und 0,1 pC. Wasserstoff.

Eine Natronbestimmung gab 32,2 pC. NaO.

Bei einer zweiten Bestimmung erhielt ich aus 0,577 Grm. Substanz 0,428 NaO, SO_3, entsprechend 32,3 pC. NaO.

Obige Formel verlangt 32,6 pC. NaO.

Bei einer später dargestellten Portion des Salzes erhielt ich aus 0,388 Grm. Substanz 0,290 NaO, SO_3, entsprechend 32,7 pC. NaO.

Die Schwefelbestimmung wurde in der Art gemacht, dafs ich die Verbindung in einem sehr geräumigen Kolben mit concentrirter Salpetersäure oxydirte und durch Chlorbaryum die entstandene Schwefelsäure ausfällte. Die Schwerlöslichkeit des salpetersauren Baryts in einer Flüssigkeit, die viel freie Salpetersäure enthielt, ist wohl die Schuld, dafs meine Schwefelbestimmungen durchweg zu hoch ausgefallen sind.

Nach der Berechnung sollte ich 67,4 pC. SO_2 erhalten.

0,323 Grm. Substanz gaben 0,804 BaO, SO_3, entsprechend 68,4 pC. SO_2.

Das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ziemlich beständig, doch liefs sich in demselben nach zweijährigem Aufbewahren eine Veränderung nachweisen.

Ein Theil desselben war in neutrales schwefelsaures Natron übergegangen, wie man sich leicht durch sein Verhalten gegen Chlorbaryum überzeugen konnte.

Es mufste dadurch natürlich auch schwefelärmer, dagegen natronreicher werden.

0,308 Grm. gaben 0,740 BaO, SO_3, entsprechend 66,5 pC. SO_2.

0,401 Grm. gaben 0,312 NaO, SO_3, entsprechend 34,0 pC. NaO.

Anders ist sein Verhalten bei höherer Temperatur.

Wird es längere Zeit einer Temperatur von ungefähr 80° C. ausgesetzt, so verliert es 1 Aequivalent schwefliger Säure, und es bleibt, da es bei dieser Temperatur sich leicht oxydirt, ein Gemenge von neutralem schwefelsaurem Natron und neutralem schwefligsaurem Natron zurück.

Wird es mit absolutem Alkohol übergossen und dann derselbe abdestillirt, so geht schweflige Säure mit den Alkoholdämpfen weg und neutrales schwefligsaures Natron bleibt zurück. Es geht daraus hervor, dafs sich das Salz aus Alkohol, obgleich es in erwärmtem Alkohol leichter lös-

lich ist, nicht umkrystallisiren läfst, aufser wenn man dem Alkohol vorher eine gröfsere Menge schweflige Säure zugesetzt hat.

Wird das Salz für sich schnell erhitzt, so zerlegt es sich unter Bildung von neutralem schwefelsaurem Natron, Schwefel und schwefliger Säure :

$$2(S_4O_8, 2NaO) \text{ geben } 2(S_2O_6, 2NaO), S_2 \text{ und } S_2O_4.$$

2) *Schwefligsaures Aethyloxyd mit Kali.*

Da ich auf obigem Wege zu keinem sicheren Resultate gelangt war — denn das eigenthümliche Verhalten des Gemenges von Aethyloxydnatron und schwefliger Säure beim Abdestilliren des Alkohols, wo sich erst beim Zutritt der Luft und Feuchtigkeit im Destillate schweflige Säure zeigte, deutet wohl darauf hin, dafs eine Verbindung zwischen schwefliger Säure und Aethyloxyd entstanden, giebt uns aber keine Gewifsheit, ob diese Verbindung wirklich mit neutralem schwefligsaurem Natron zu ätherschwefligsaurem Natron verbunden war —, beschlofs ich, die Einwirkung von schwefligsaurem Aethyloxyd gegen Kalihydrat zu untersuchen, wenn dieselbe auch schon vorher von Ebelmen und Bouquet, den Entdeckern des Schwefligsäureäthers, und später von Carius untersucht war.

Das schwefligsaure Aethyloxyd wurde im Wesentlichen nach der Angabe von Ebelmen und Bouquet dargestellt, wonach man absoluten Alkohol auf Halbchlorschwefel einwirken lassen soll. Der Chlorschwefel, den ich benutzte, war entweder reiner, bei 148⁰ C. rectificirter, oder roher Chlorschwefel, wie er als mehr oder weniger braunes Destillat durch Erhitzen von Schwefel im Chlorstrom erhalten wird.

Dieser Chlorschwefel wurde nun in eine Retorte gebracht, deren Hals mit einem aufwärts gehenden Liebig'schen Kühlapparat verbunden war.

Durch den Tubulus der Retorte wurde tropfenweise der möglichst absolute Alkohol einfliefsen lassen.

Die Einwirkung war Anfangs eine sehr heftige, doch mufste gegen Ende der Reaction durch Umschütteln und gelindes Erwärmen die Einwirkung erleichtert werden.

Nach einiger Zeit bildeten sich zwei Schichten, die untere gröfstentheils aus Schwefel, die obere dagegen aus den Producten der Einwirkung des Alkohols bestehend. Diese letztere war in ihrem Entstehungsmoment ziemlich stark gelb gefärbt, welche Farbe, von aufgelöstem Chlorschwefel herrührend, bei fortgesetztem Zusatz von Alkohol unter Abscheidung von Schwefel verschwand.

Sobald kein Schwefelniederschlag mehr entstand, wurde der vorher aufwärts gehende, mit der Retorte verbundene Kühlapparat herumgedreht und abdestillirt.

Die unter 150° C. übergehenden Destillate, bestehend aus Alkohol, Chlorwasserstoff und Chloräthyl, wurden nun nicht weiter berücksichtigt; bei 150° C. fing die Flüssigkeit an sich braun zu färben, das schwach gelblich gefärbte Destillat war dann fast reiner Aether; in der Retorte blieb Schwefel zurück.

Die Ausbeute, welche ich nach diesem Verfahren erhielt, war eine geringe, und betrug im Durchschnitt 40 Grm. bei einem Verbrauch von 1 Pfund absolutem Alkohol.

Da nach den Versuchen von Carius ein Ueberschufs von Alkohol nur günstig wirken kann, indem ja nach ihm das schwefligsaure Aethyloxyd durch Einwirkung des Alkohols auf Chlorthionyl entsteht, so wurde obiges Verfahren beibehalten, was den Zusatz von Alkohol betraf, dagegen nahm ich statt reinem Halbchlorschwefel einen solchen, der einen Ueberschufs von Chlor enthielt.

Als ich einen bei etwa 24° C. an zerstreutem Licht mit Chlor gesättigten Halbchlorschwefel anwandte, bekam ich bei

einem Verbrauch von 2 Pfd. absolutem Alkohol über $^1/_2$ Pfd. reinen Schwefligsäureäther.

Bei späteren Versuchen wurde jedoch diese Ausbeute, obgleich ich scheinbar unter gleichen Umständen arbeitete, nicht mehr erreicht; doch geht sowohl aus diesem Versuch als aus denen, welche Herr Ziegler aus Frankfurt, auf meine Veranlassung, über die günstigste Bildungsweise des Schwefligsäureäthers unternahm, hervor, dafs ein Ueberschufs an Chlor die Ausbeute an Aether vergröfsert. Das auf diese Weise erhaltene schwefligsaure Aethyloxyd wurde dann wiederholt rectificirt, und ich erhielt dann den Aether als eine fast farblose, nur schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, von dem eigenthümlichen Geruch, welcher für denselben angegeben. Einer Analyse wurde er nicht unterworfen.

Auch hier wandte ich den Aether zuerst in alkoholischer Lösung an, und liefs ihn auf eine gleichfalls alkoholische Lösung von Kalihydrat einwirken.

Es bildete sich augenblicklich ein sehr voluminöser Niederschlag, der, wie ich voraussah, wohl zum gröfsten Theil, da die Flüssigkeit alkalisch reagirte und absichtlich alkalisch gehalten war, aus neutralem schwefligsaurem Kali bestehen mufste.

Um nun zu sehen, ob überhaupt eine kohlenstoffhaltige Substanz entstanden sei, wurde die Flüssigkeit vorsichtig im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure eingetrocknet und der Rückstand mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

1,245 Grm. Substanz gaben 0,090 CO_2 = 1,96 pC. C, und 0,058 HO = 0,51 pC. H.

Es waren also nur geringe Mengen einer kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Substanz gebildet worden. Der gröfste Theil, also wohl der Niederschlag, bestand aus neutralem schwefligsaurem Alkali, wie die Reactionen zeigten.

Nahm ich auf 1 Aequivalent schwefligsaures Aethyloxyd 1 Aequivalent Kalihydrat, so bildete sich auch hier immer schwefligsaures Salz und Alkohol.

Wie nun ein zweiter Versuch, der auf obige Weise angestellt war, zeigte, enthielt die Lösung die kohlenstoffhaltige Substanz; doch wurde auf diese Weise zu wenig Material erhalten, um dasselbe einer Elementaranalyse unterwerfen zu können. Mit Säuren übergossen zeigte dasselbe keinen Geruch nach schwefliger Säure.

Es mufste also diese beiläufige Reaction, da ja hauptsächlich Schwefligsäuresalz gebildet wurde, von einem Nebenumstand herrühren, den ich in der gleichzeitigen Anwesenheit geringer Spuren von Wasser fand.

Es wurde daher dieser Versuch in der Weise modificirt, dafs ich den Aether mit einer äquivalenten Menge Kalihydrat gelöst in 50procentigem Alkohol zusammenbrachte.

Die Masse wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt und das Extract eingedampft.

0,444 Grm. Substanz gaben 0,265 CO_2 = 16,2 pC. C, und 0,140 HO = 3,5 pC. H.

0,248 Grm. Substanz wurden in einer Verbrennungsröhre mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht; die Lösung gab nach Zusatz von Salzsäure mit Chlorbaryum gefällt 0,383 BaO, SO_3 = 21,2 S.

0,498 Grm. gaben 0,853 KCl, $PtCl_2$ = 27,4 pC. K.

0,584 Grm. gaben 0,3585 KO, SO_3 = 27,5 pC. K.

Aethylschwefelsaures und ätherschwefligsaures Kali fordern :

	berechnet	gefunden
C_4	16,2	16,2
H_5	3,4	3,5
K	26,4	27,4
S_2	21,6	21,2
O_6	32,4	—
	100,0.	

Wurde die Anwendung von Alkohol ganz vermieden, so erhielt ich fast nur das Salz dieser kohlenstoffhaltenden Verbindung.

Zu diesem Zweck wurde das schwefligsaure Aethyloxyd längere Zeit in einem Kolben mit Kalilauge erhitzt; der Kolben war, um Verlust von schwefligsaurem Aethyloxyd zu vermeiden, mit einem aufwärts gehenden Liebig'schen Kühler verbunden.

War die aufschwimmende Schicht von Schwefligsäureäther verschwunden, so wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, Kohlensäure eingeleitet zur Sättigung des überschüssigen Alkali, und dann zur Trockne verdampft. Alkohol löste dann aus dieser trockenen Masse unter Rücklassen von kohlensaurem Kali die fragliche Verbindung auf.

Wie bereits Carius nachgewiesen hatte, bildet sich hier dieselbe Säure, wie sie durch Oxydation aus Mercaptan erhalten wird.

Auch meine Verbindung zeigte durchaus die Eigenschaften der Aethylschwefelsäure; doch veranlafste mich eine eigenthümliche Erscheinung, einen Controleversuch anzustellen.

Das frisch bereitete Salz fing nämlich bald nach seiner Darstellung an, einen intensiven Geruch nach Schwefeläthyl zu zeigen; zugleich bildete sich schwefelsaures Kali.

Während die ganz frisch bereitete Verbindung keine Reaction auf Schwefelsäure zeigte, war dieselbe in dem mehrere Wochen aufbewahrten Salz in grofser Menge vorhanden.

Ein Controleversuch zeigte aber, dafs diese Reaction auch der aus Mercaptan dargestellten Säure zukommt.

Aethylschwefelsaurer Baryt aus der Marburger Präparatensammlung, der jahrelang seine Eigenschaften beibehalten hatte und sich noch vollständig in Wasser löste,

wurde mit kohlensaurem Kali im Ueberschufs gefällt, die filtrirte Lösung eingedampft, und mit Alkohol das äthylschwefelsaure Salz ausgezogen. Der nach dem Abdampfen bleibende Rückstand zeigte auch im frischen Zustand keine Schwefelsäure; sobald aber der Geruch nach Schwefeläthyl eingetreten war, was auch in ganz geschlossenen Gefäfsen geschah, liefs sich Schwefelsäure nachweisen.

Ueber die Bildung der secundären Monamine der Phenyl- und der Tolylreihe;

von *G. de Laire*, *Ch. Girard* und *P. Chapoteaut* *).

A. W. Hofmann entdeckte 1864 das Diphenylamin und das Phenyltolylamin bei der Untersuchung der Producte der trockenen Destillation des Rosanilins und des Phenyl- und des Tolylblau's; seitdem erhielt Derselbe auch das Diphenylamin durch Zersetzung des Leukanilins und des Melanilins durch Hitze. Aber in diesen verschiedenen Fällen treten das Diphenylamin und das Phenyltolylamin immer nur als Producte der Zerstörung der höheren Phenyl- und Tolylamine auf.

Zahlreiche Versuche wurden in der Absicht unternommen, diese in mehr als Einer Hinsicht interessanten Körper durch Synthese zu erhalten, ohne dafs der gewünschte Erfolg erreicht wurde. Lauth liefs in dieser Absicht Monobrombenzin auf Anilin, essigsaures Phenyl auf Anilin einwirken, welche Versuche jedoch kein Resultat ergaben; wir

*) Compt. rend. LXIII, 91.

haben sie wiederholt, ohne besseren Erfolg zu haben als Lauth.

Wir erinneren daran, dafs wir 1860 durch Erhitzen gewisser Rosanilinsalze mit einem Ueberschusse von Anilin einen blauen Farbstoff und eine der Quantität des gebildeten Blau's proportionale Menge frei werdenden Ammoniaks erhalten haben. Hofmann interpretirte 1863 diese sonderbare Reaction und formulirte sie folgendermafsen :

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_4H \\ C_{14}H_6H \\ C_{14}H_6H \end{matrix}\right\}N_2 + 3\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_4, C_{12}H_5 \\ C_{14}H_6, C_{12}H_5 \\ C_{14}H_6, C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}N_2 + 3\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N.$$

Drei Aeq. Phenylamin wirken, bei ziemlich wenig erhöhter Temperatur, auf das Rosanilinsalz ein, wobei sich das Phenyl, Aequivalent für Aequivalent, dem Wasserstoff substituirt.

Angesichts der Leichtigkeit, mit welcher diese Substitution vor sich geht, dachten wir, dafs das Anilin bei der Einwirkung auf seine Salze Diphenylamin und Ammoniak geben möge :

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N.$$

Der Versuch hat unsere Vermuthung bestätigt. Wir liefsen Anilin einwirken auf mehrere Anilinsalze (das schwefelsaure, das chlorwasserstoffsaure, das salpetersaure, das arsensaure, das phosphorsaure Salz) und auf die Verbindungen, welche diese Base mit den Chloriden des Zinks, des Zinns, des Calciums und des Quecksilbers bildet. In allen diesen Fällen bildet sich unter Ammoniakentwickelung in gröfserer oder geringerer Menge eine Substanz, deren Analyse und verschiedenen Reactionen ganz mit der Formel des Diphenylamins $C_{24}H_{11}N$ und der von Hofmann für dasselbe gegebenen Beschreibung übereinstimmen. — Das chlorwasserstoffsaure Anilin ist unter allen Salzen dieser Base dasjenige,

welches sich uns am Besten für diese Substitution zu eignen schien.

Diphenylamin. — Man erhitzt in einem langhalsigen Kolben, auf welchen zur Vermeidung eines Verlustes an Anilin eine Kühlröhre aufgesetzt ist, $1^1/_2$ Aeq. reines Anilin mit 1 Aeq. chlorwasserstoffsaurem Anilin auf eine zwischen 210 und 240° liegende Temperatur; das Diphenylamin beginnt sich zu bilden, sobald diese Temperatur erreicht ist, und der Beginn der Reaction wird durch die Entwickelung von Ammoniak angezeigt; läfst man die Operation 30 bis 35 Stunden andauern, so erhält man eine bis zu $^1/_5$ von dem Gewichte des angewendeten Anilins betragende Menge Diphenylamin. In geschlossenem Gefäfse und unter einem Druck von 4 bis 5 Atmosphären geht die Bildung des Diphenylamins rascher und in beträchtlicherer Menge vor sich. Immer ist das Product ein Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Diphenylamin, chlorwasserstoffsaurem Anilin, freiem Anilin und gröfseren oder geringeren Mengen von Farbstoffen, je nachdem die Operation in offenem oder geschlossenem Gefäfse ausgeführt worden war. Um das Diphenylamin aus diesem Gemenge abzuscheiden, behandelt man es mit Chlorwasserstoffsäure und (dem 20- oder 30fachen Gewichte von dem der Säure) heifsem Wasser; da das chlorwasserstoffsaure Diphenylamin durch Wasser zersetzt wird, scheidet sich die Base geschmolzen an der Oberfläche der Flüssigkeit aus und erstarrt hier bei dem Erkalten. Man reinigt sie dann noch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol; da die Farbstoffe in diesen Flüssigkeiten unlöslich sind, giebt nun eine einzige Destillation eine weifse Substanz, deren Siedepunkt bei 310° ist.

Ditolylamin. — Da das mit dem Anilin homologe Toluidin sich bei allen Reactionen so wie das erstere verhält, war zu erwarten, dafs es bei der Einwirkung auf sein chlor-

wasserstoffsaures Salz das secundäre Monamin liefert. Die Ausführung der Operation und die Bildungsbedingungen sind dieselben, wie für das Diphenylamin. Ammoniak entwickelte sich, und als Endproduct des Versuches wurde ein Gemenge vom chlorwasserstoffsauren Salze der neuen Base, chlorwasserstoffsaurem Toluidin, freiem Toluidin und Farbstoffen erhalten. Dieses Rohproduct wird wiederum so, wie es für das Diphenylamin angegeben wurde, behandelt : nämlich mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser, und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether werden die Farbstoffe beseitigt. Die gereinigte Base ist ein fester krystallisirter, vollkommen weifser Körper; sie siedet zwischen 355 und 360°; mehrere Verbrennungen ergaben Zahlen, die der Formel des Ditolylamins, $C_{28}H_{15}N$, entsprechen.

Dieser neue Körper zeigt in seinen Reactionen eine grofse Aehnlichkeit mit dem Diphenylamin. Wie das letztere vereinigt auch er sich mit Säuren zu sehr wenig beständigen Verbindungen, die bei Berührung mit Wasser zu ihren Bestandtheilen zerfallen. Befeuchtet man die Krystalle mit Salpetersäure, so färben sie sich gelb, was diese Base von dem Diphenylamin unterscheiden läfst.

Phenyltolylamin. — Diese schon von Hofmann durch Destillation des Toluidinblau's erhaltene Base mufs sich bei der Einwirkung von Anilin auf chlorwasserstoffsaures Toluidin und von Toluidin auf chlorwasserstoffsaures Anilin bilden. Der Versuch wird in derselben Weise, wie für die Darstellung des Diphenylamins und des Ditolylamins, ausgeführt. In entsprechender Weise, wie für die Isolirung dieser beiden Basen aus dem Rohproduct angegeben wurde : durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether wird eine vollkommen weifse Base erhalten.

Läfst man Anilin auf chlorwasserstoffsaures Toluidin und

namentlich Toluidin auf chlorwasserstoffsaures Anilin einwirken, so ist das gereinigte Product ein Gemenge von Diphenylamin, Phenyltolylamin und Ditolylamin. Zur Scheidung dieser drei Basen von einander mufsten wir die fractionirte Destillation anwenden; diese Scheidung ist gerade so schwierig, wie die des Anilins und des Toluidins, da die Siedepunkte nur um 25 bis 30° verschieden sind. Das reine Phenyltolylamin siedet gegen 330°; die Analyse führte zu der Formel $C_{26}H_{18}N$.

Wir haben bereits gesagt, dafs bei Operationen in geschlossenen Gefäfsen weniger Zeit erforderlich ist als bei Operationen in offenen Gefäfsen; aber in beiden Fällen ergiebt sich, wenn man die Operation allzu lange andauern läfst, eine Verminderung der Menge der gebildeten secundären Monamine. Es entstehen dann Körper, deren Siedepunkte oberhalb der mit dem Quecksilberthermometer mefsbaren Temperaturen liegen, und welche wahrscheinlich die tertiären Monamine des Anilins und des Toluidins sind.

Schliefslich haben wir noch Herrn Pelouze für sein Wohlwollen und die Gewährung der Möglichkeit, diese Untersuchung auszuführen, zu danken.

Weitere Untersuchungen über das Ozon;

von *L. v. Babo* und *A. Claus*.

Es ist von den Anhängern der Antozontheorie die Ansicht ausgesprochen worden, dafs der Grund, wefshalb die Ozonisation des Sauerstoffs nur bis zu einem gewissen Grade gelinge und gelingen könne, darin liege, dafs Antozon und Ozon, die bei der Einwirkung der Electricität beide gleich-

zeitig aus dem Sauerstoff entständen, sich gegenseitig wieder zersetzten und so Sauerstoff regenerirten. Obgleich früher von dem einen von uns angestellte Versuche *) gegen diese Ansicht sprechen, hielten wir es doch für wichtig genug, diesen Gegenstand wieder aufzunehmen und weiter zu verfolgen.

Das Antozon, wie es bei verschiedenen Processen beobachtet wurde, soll die Eigenschaft besitzen, die Chromsäure in Ueberchromsäure überzuführen und dabei zu verschwinden: Thatsache ist, dafs Ozon in Aether geleitet diesem die Fähigkeit verleiht, die genannte Reaction hervorzubringen, während beim Durchleiten von Ozon durch *chemisch reines* Wasser diesem die gleiche Fähigkeit nicht ertheilt wird. Da nun nach der Ansicht der Antozontheorie beim Durchleiten von Ozon durch Aether Antozon gebildet wird, so liegt auf der Hand, dafs diesem Körper vorzugsweise das Hervorbringen der genannten Reaction zugeschrieben werden müfste. Wenn man Ozon durch Aether hindurchleitet, so verschwindet nur ein kleiner Theil des Ozons; bei weitem der gröfste Theil geht unverändert hindurch, wie es auch sein könnte, wenn in dem gewöhnlichen Ozon schon Antozon und Ozon zugleich enthalten wäre.

Es lag also hiernach nahe, auf den Versuch zu kommen, in einen Ozonisationsapparat Chromsäure zu bringen, die etwa gebildetes Antozon zerstören müfste, und nun zu beobachten, in wie weit und ob überhaupt dadurch die gebildete Menge des Ozons, so wie die Condensationsverhältnisse eine Veränderung erleiden möchten. Der Apparat, dessen wir uns zur Anstellung dieser Versuche bedienten, soll noch für verschiedene andere Untersuchungen benutzt werden; er ist ähnlich dem früheren, zu den Condensationsbestimmungen

---

*) Diese Annalen Supplementbd. II, 290 ff.

dienendem construirt, nur mit der Abänderung, dafs durch eine besondere Art des Verschlusses die Möglichkeit gegeben ist, Stoffe, die der Einwirkung des Ozons ausgesetzt werden sollen, in ihn hineinzubringen. Genauere Beschreibung desselben so wie Abbildung soll einer folgenden Abhandlung beigegeben werden. Die Resultate, welche sich aus einer Reihe von Versuchen ergaben, sind in der beistehenden Tabelle enthalten.

Versuch Nr.	Datum und Tageszeit der Beobachtung	Temperatur im Apparat °C.	Barometerstand in Millimetern	Höhe der Schwefelsäuresäule im Manometer (in MM.)	Volum des durch die Schwefelsäuresäule abgesperrten Theils des Apparats	Sauerstoffvolum in CC. corrigirt für 0° C. und 760 MM. Druck	Contraction in CC.	Dem bei der Titration ausgeschiedenen Jod entsprechendes Sauerstoffvolum in CC.	Dauer der Ozonisation vor der Beobachtung	Bemerkungen
I.	13. Juni 3 Uhr N.	22,5	741,0	— 10	326,0	294	—	—	—	Vor den beiden letzten Beobachtungen war nicht weiter ozonisirt worden. Die Volumveränderung war also nur Folge der Zerstörung von Ozon.
	14. „ 9 „ V.	21,0	742,0	+ 152	323,3	285	9	—	2 St.	
	14. „ 3 „ N.	21,0	741,8	+ 204	322,6	282	12	—	2 „	
	15. „ 9 „ V.	18,5	741,6	+ 246	322,0	281,7	12,3	—	2 „	
	16. „ 9 „ V.	20,0	740,7	+ 204	322,6	282,5	11,5	—	—	
	16. „ 4 „ N.	19,0	740,7	+ 204	322,6	283,0	11	—	—	
II.	18. Juni 2 Uhr N.	16,7	738,9	— 38	326,5	301	—	—	—	Die Menge des activen Sauerstoffs, die Jod aus Jodkalium abschied, betrug also noch nicht 1/4 der Contraction.
	19. „ 10 „ V.	18,0	738,9	+ 108	324,3	290,3	10,7	—	2 St.	
	19. „ 3 „ N.	18,0	738,9	+ 93	324,6	291,2	10,8	—	2 „	
	20. „ 9 „ V.	19,0	744,1	+ 108	324,3	291,3	9,7	—	2 „	
	20. „ 3 „ N.	19,5	744,1	+ 97	324,5	291,4	9,6	—	2 „	
	22. „ 9 „ V.	21,5	743,0	+ 18	325,0	293,6	7,4	—	—	
	23. „ 9 „ V.	22,0	744,0	+ 20	325,0	293,4	7,6	—	—	
	23. „ 5 „ N.	23,0	744,0	+ 30	324,8	291,7	9,3	2,8	2 „	
III.	1. Juli 10 Uhr V.	22,5	740,6	— 12	325,5	293,8	—	—	—	In diesem Versuch war der Sauerstoff schon beinahe stickstofffrei; die Menge des gebildeten Ozons ist die 2½fache, als im vorigen Versuch, in dem noch viel Stickstoff vorhanden.
	3. „ 9 „ V.	19,0	734,8	+ 108	323,3	286,6	7,2	—	3 „	
	3. „ 4 „ N.	19,5	736,6	+ 120	323,1	286,1	7,7	6,8	3 „	
IV.	4. Juli 9 Uhr V.	18,5	734,8	+ 3	325,1	294,2	—	—	—	
	6. „ 9 „ V.	18,5	739,6	+ 105	322,9	288,9	5,3	—	2 „	
	6. „ 5 „ N.	19,5	789,6	+ 101	322,9	289,0	5,2	—	—	
	7. „ 9 „ V.	18,7	742,0	+ 136	322,4	287,6	6,6	—	3 „	
	7. „ 4 „ N.	19,0	742,5	+ 160	322,1	285,8	8,4	—	3 „	
	9. „ 9 „ V.	18,0	750,9	+ 206	321,5	287,5	6,7	6,4	—	

Man sieht leicht, daſs der Procentgehalt des Ozons keinmal die Gröſse, wie wir sie in den früheren Versuchen erhalten hatten, übersteigt; für den Versuch IV, in dem das Maximum der Ozonisation am 7. Juli 4 Uhr Nachmittags beobachtet wurde, entspricht diese Contraction noch nicht einem Ozongehalt von 3 pC.

Bei den ersten Versuchen ergab sich die Condensation gröſser, als man hätte erwarten sollen: es rührt das einfach daher, daſs der Apparat noch nicht vollständig von atmosphärischer Luft befreit war. Die späteren Versuche dagegen führen zu ganz demselben Resultate, das wir in einer früheren Abhandlung *) mitgetheilt haben, ebensowohl in Bezug auf *die Menge des gebildeten Ozons*, als auch in Bezug auf das Verhältniſs *der beobachteten Condensation zu demjenigen Sauerstoffvolum, welches Jod aus Jodkalium auszuscheiden vermag. Es übt also die Gegenwart von Chromsäure nicht den geringsten Einfluſs auf die Ozonbildung aus, und damit ist dann unzweifelhaft bewiesen, daſs, wenn derjenige Körper, der Chromsäure in Ueberchromsäure überführt, Antozon ist, dieses Antozon keinesfalls aus einer Zerlegung des Sauerstoffs durch den electrischen Strom entstanden sein kann.*

Bei dieser Gelegenheit können wir es nicht unterlassen, zu bemerken, daſs Soret in seinen Abhandlungen **) unsere Versuche über die Condensation bei der Ozonbildung, so wie unsere Angaben über die Volumbeziehungen des Ozons ganz unerwähnt läſst, die doch, früher als die seinigen veröffentlicht, nur auf anderem Wege zu dem gleichen Resultate führten. In einer Anmerkung zu dem ersteren seiner eben angeführten Aufsätze führt Soret die in den Berichten unserer naturforschenden Gesellschaft mitgetheilten Arbeiten des Einen

*) Diese Annalen Supplementbd. II, 297 ff.

**) Diese Annalen CXXX, 95 und CXXXVIII, 45.

von uns an mit den Worten: „*als diese interessante Arbeit erschien, die übrigens von der meinigen ihrer Natur nach sehr verschieden ist*", *und doch schliefst sich an diese Arbeit ein gleichzeitig mit ihr gedruckter Nachtrag an, in welchem wir ganz dasselbe Resultat über die volumetrischen Beziehungen des Ozons mitgetheilt haben, das er unter dem gleichen Titel veröffentlichte. Eben so finden wir auch in seiner zweiten Abhandlung* (Compt. rend. LXI, 941; Ann. CXXXVIII, 45), *wo er von dem, was bis jetzt über die volumetrischen Beziehungen des Ozons bekannt sei, spricht, unsere Untersuchungen wieder unerwähnt gelassen, obgleich dieselben mittlerweile auch in diesen Annalen* (Supplementbd. II, 297 ff.) *mitgetheilt waren. Ueber die Priorität in Betreff der Feststellung der gedachten Condensationsverhältnisse des Ozons brauchen wir Nichts weiter hinzuzufügen, da Soret in der oben citirten Anmerkung selbst erwähnt, dafs seine Versuche noch nicht beendet gewesen seien, als unsere Abhandlung erschien.*

Zugleich müssen wir die Ansicht aussprechen, dafs die letzten Versuche*) Soret's, aus denen er die Dichtigkeit des Ozons als anderthalbmal so grofs wie die des gewöhnlichen Sauerstoffs ableiten zu können glaubt, auch noch eine andere Deutung zulassen, als er ihnen giebt. Soret schliefst nämlich daraus, dafs beim Durchleiten von Ozon durch Terpentinöl oder Zimmtöl die dreifache Menge des in diesem enthaltenen, gegen Jodkalium activ auftretenden Sauerstoffs verschwindet, es werde das Ozon als *Ganzes* absorbirt, es bestehe also das Ozonmolecul aus 3 Atomen Sauerstoff, von denen eines gegen Jodkalium sich activ verhielte, die beiden anderen dagegen wie gewöhnlicher Sauerstoff. *Wir halten es für viel wahrscheinlicher, dafs hierbei das Ozon nicht als Ganzes direct wirkt, sondern dafs, wenn Ozon auf Terpentinöl*

---

*) Diese Annalen CXXXVIII, 45.

oder Zimmtöl wirkt, nur das active Sauerstoffatom, das anderen Körpern gegenüber die oxydirende Wirkung äufsert, auch hier zunächst das betreffende Oel oxydirt, und dafs durch diese Oxydation ein Körper entsteht, der im Stande ist, weiter 2 Atome gewöhnlichen Sauerstoffs zu binden, und diese natürlich dem beigemengten Sauerstoffvolum entzieht, gleichgültig ob dieselben vorher mit dem activen Sauerstoff zu Ozon verbunden waren, oder nicht. Eine einfache Erklärung des Vorganges, die in vielen anderen Oxydationen Analogieen findet. Wenn wir daher auch zugeben, dafs gegen die von Soret ausgesprochene Ansicht eben so wenig andere Gründe sprechen, als gegen die Annahme, es bestehe das Ozonmolecul nur aus 2 Atomen Sauerstoff : so können wir doch in den von ihm ausgeführten Versuchen durchaus keine Stütze für seine Ansicht finden.

Freiburg im Breisgau, September 1866.

Ueber ein neues Verfahren zur Bildung organometallischer Verbindungen;

von *J. A. Wanklyn* *).

Vor acht Jahren zeigte ich, dafs das Natrium auf Zinkäthyl einwirkt, indem Zink ausgeschieden und Natriumäthyl gebildet wird. Da ich ähnliche Reactionen zwischen Zinkäthyl und den Metallen Kalium, Lithium, Calcium und Strontium beobachtet hatte, und in Anbetracht der grofsen Leichtigkeit, mit welcher diese Ersetzungen eines Metalles durch

*) Journal of the Chemical Society [2] IV, 128.

ein anderes vor sich gehen, war ich dazu veranlafst, sie mit den bekannten electrochemischen Fällungen in gewöhnlichen Metalllösungen zu vergleichen und sie als Beispiele eines sehr allgemeinen Verfahrens zur Bildung einer Anzahl organometallischer Verbindungen zu betrachten.

Jetzt habe ich ein anderes Verfahren anzukündigen. Statt eine organometallische Verbindung eines weniger positiven Metalles zu nehmen und auf sie ein positiveres Metall einwirken zu lassen, nehme ich eine organometallische Verbindung eines der positivsten Metalle und lasse darauf Quecksilber oder ein Amalgam oder ein Gemische von Quecksilber mit einem anderen Metall einwirken. Das Resultat der Operation ist ein Amalgam von Quecksilber mit dem positiven Metall, während das organische Radical sich entweder mit dem Quecksilber oder mit dem anderen Metalle vereinigt.

Es beruht also das neue Verfahren zur Bildung organometallischer Verbindungen auf der Benutzung der grofsen Verwandtschaft des Quecksilbers zu den Alkalimetallen. Die folgenden Beispiele mögen zur Characterisirung desselben dienen.

Quecksilber, Zink und Natriumäthyl. — Wenn die krystallinische Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl *), die man durch Behandlung von Zinkäthyl mit Natrium erhält, im Wasserbade mit Quecksilber und Zink erhitzt wird, so wandelt sie sich rasch zu Zinkäthyl und Natriumamalgam um, gemäfs der Gleichung :

$$Hg + Zn + 2\,NaC_2H_5 = HgNa_2 + Zn(C_2H_5)_2.$$

Bei einem Versuche nahm ich etwa 10 Grm. von der Natriumäthyl enthaltenden Verbindung, schmolz sie mit Queck-

*) Diese Annalen CVIII, 67.

silber und Zink ein und erhitzte im Wasserbad. Das Resultat war eine nicht unter 7 Grm. betragende Menge von ziemlich reinem Zinkäthyl und ein an Natrium sehr reiches Natriumamalgam. Ich habe einen Theil von den 7 Grm. Zinkäthyl der Analyse unterworfen; es enthielt noch nicht 0,5 pC. Natrium.

Quecksilber, Magnesium und Natriumäthyl. — Ein paar Krystalle von der Natriumäthyl enthaltenden Verbindung wurden mit Quecksilber und Magnesiumdraht eingeschmolzen. Nach kurzem Erhitzen im Wasserbade bildeten sie nicht eine Flüssigkeit wie in dem letzten Falle, sondern eine weifse feste Masse. Nach dem Oeffnen der Röhre wurde beobachtet, dafs sich mit dem Quecksilber beträchtlich viel Natrium vereinigt hatte *), und dafs die weifse feste Masse, welche nicht rauchte, an der Luft sich von selbst entzündete und Magnesium und Zink, aber nicht mehr als Spuren von Natrium enthielt. Die Einwirkung war also offenbar im Wesentlichen :

$$\mathrm{Hg} + \mathrm{Mg} + 2\,\mathrm{NaC_2H_5} = \mathrm{HgNa_2} + \mathrm{Mg(C_2H_5)_2}$$

und das Magnesiumäthyl bildet eine Verbindung mit dem Zinkäthyl, welches vorher mit dem Natriumäthyl vereinigt war.

Quecksilber, Kupfer und Natriumäthyl. — *Quecksilber, Eisen und Natriumäthyl.* — *Quecksilber, Silber und Natriumäthyl.* — In jedem dieser drei Fälle bilden sich Quecksilberäthyl und Natriumamalgam, so dafs also die Anwesenheit von Kupfer, Eisen oder Silber wenig oder gar keinen Einflufs auf den Verlauf der Reaction auszuüben scheint.

---

*) Das Quecksilber brauste äufserst heftig mit Wasser auf, viel heftiger als es reines Natriumamalgam thut. Es scheint, dafs die Anwesenheit von etwas metallischem Magnesium im Natriumamalgam die Wirksamkeit dieses Amalgams steigert.

Die vorhergehenden Reactionen zeigen das Natriumäthyl in einem neuen Lichte. Es ist eine Natriumverbindung, welche die höchst sonderbare Eigenschaft besitzt, das in ihr enthaltene Natrium an Quecksilber abzugeben.

Ich will schliefslich noch bemerken, dafs, da die organometallischen Verbindungen der Einwirkung des Quecksilbers unterliegen, sehr wenig Vertrauen denjenigen Bestimmungen der Dampfdichte solcher Verbindungen geschenkt werden darf, welche nach Gay-Lussac's Verfahren ausgeführt worden sind, da hierbei Quecksilber mit der dampfförmigen organometallischen Verbindung in Berührung kommt. Sehr wahrscheinlich beruhen die durch Buckton und Odling erhaltenen abnormen Resultate — dafs sich nämlich die Dämpfe von Aluminiummethyl und Aluminiumäthyl nicht regelmäfsig ausdehnen sollen — auf der Zersetzung dieser Verbindungen durch das Quecksilber des Apparates. Und sehr wahrscheinlich werden sich für diese Verbindungen Dampfdichten ergeben, welche ganz verständlich und normal sind, wenn an der Stelle von Dumas' Verfahren das von Gay-Lussac angewendet wird.

Berichtigungen zum CXL. Band.

S. 192, Z. 2 v. o. *ist zu setzen* $\frac{0,42}{8,95}$ *statt* $\frac{8,95}{0,42}$.

S. 197, Z. 17 v. u. *ist zu setzen* 13,31 *statt* 13,21.

Register

über

Band CXXXVII, CXXXVIII, CXXXIX und CXL (der neuen Reihe Band LXI, LXII, LXIII und LXIV) und Supplementband IV, Heft 2 und 3

oder

Jahrgang 1866 der Annalen.

Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Autorenregister.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

M.

N.

V.

W.

Y.

Z.

Ausgegeben den 5. Januar 1867.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

